

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-160612

(43)Date of publication of application : 03.06.2003

(51)Int.Cl. G08F 16/14
G03F 7/033
G03F 7/039
H01L 21/027

(21)Application number : 2001-359905

(71)Applicant : DAIGEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.11.2001

(72)Inventor : TSUTSUMI KIYOHARU

(54) POLYMERIC COMPOUND FOR USE IN PHOTORESIST AND RESIN COMPOSITION FOR USE IN PHOTORESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymeric compound for use in photoresist that has excellent etching resistance and can form a fine pattern precisely.

SOLUTION: This polymeric compound for use in photoresist is obtained by homopolymerizing or copolymerizing at least one kind of a vinyl ether compound or at least one kind of the vinyl ether compound with other polymerizable compound. Preferably, at least one of the vinyl ether compound has an alicyclic hydrocarbon structure. The alicyclic hydrocarbon structure includes, for example, a cyclohexane ring, an adamantane ring, a norbornane ring, an isobornane ring, a tricyclodecane ring and a tetracyclodecane ring, etc. The alicyclic hydrocarbon structure may be substituted by a polar functional group such as, for example, a hydroxyl group, an oxo group, a carboxyl group, an alkoxy carbonyl group or a lactone ring group.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
 - 2.*** shows the word which can not be translated.
 - 3.In the drawings, any words are not translated.
-

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] At least one sort of vinyl ether compounds, or a high molecular compound for photoresist obtained by independent or carrying out copolymerization in at least one sort of vinyl ether compounds, and other polymerization nature compounds.

[Claim 2] The high molecular compound for photoresist according to claim 1 in which at least one sort of a vinyl ether compound has alicyclic hydrocarbon structure.

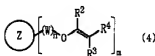
[Claim 3] The high molecular compound for photoresist according to claim 2 whose alicyclic hydrocarbon structure is a cyclohexane ring, an adamantane ring, a norbornane ring, an isobornane ring, a tricyclodecane ring, or a tetracyclo dodecane ring.

[Claim 4] The high molecular compound for photoresist according to claim 2 or 3 in which alicyclic hydrocarbon structure is replaced by polar functional groups.

[Claim 5] The high molecular compound for photoresist according to claim 4 whose polar functional groups are hydroxyl, an oxo group, a carboxyl group, an alkoxy carbonyl group, or a lactone cyclic group.

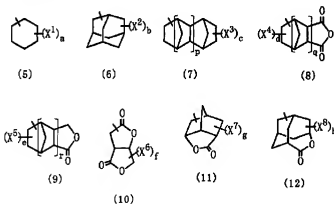
[Claim 6] At least one sort of a vinyl ether compound is a following formula (4).

[Formula 1]



The inside of [type and the ring Z are following formula (5) – (12).

[Formula 2]



(X¹, X², X³, X⁴, X⁵, X⁶, X⁷, and X⁸ among a formula) Are each ring the substituent combined with the atom to constitute, and A halo atom, an alkyl group, A halo alkyl group, an aryl group, the hydroxyl that may be protected by the protective group, The hydroxymethyl group which may be protected by the protective group, the amino group which may be protected by the protective group, the carboxyl group which may be protected by the protective group, the sulfonic group which may be protected by the protective group, an oxo group, a nitro group, a cyano group, or the acyl group that may be protected by the protective group is shown. When X¹ is two or more, it may combine with each other and they may form the ring more than 4 member with the carbon atom which constitutes the cyclohexane ring in a formula. a, b, c, d, e, f, g, and h

show zero or more integers. When a, b, c, d, e, f, g, or h is two or more, the substituent in a parenthesis may be the same and may differ. p, q, and r — the integer of 0–3 — being shown — which cyclic group with which it is expressed is shown, and W shows a divalent hydrocarbon group. R², R³, and R⁴ are the same or different, and show a hydrogen atom or an organic group. n shows 0 or 1 and m shows the integer of 1–8. The high molecular compound for photoresist according to claim 1 which is a compound expressed with] which may be the same as for the basis in a parenthesis, and may differ when m is two or more.

[Claim 7]A high molecular compound for photoresist given in which paragraph of claims 1–6 whose values of a solubility parameter by a method of Fedors are the ranges of $19.5 - 24.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

[Claim 8]A resin composition for photoresist which contains a high molecular compound for photoresist and a photo-oxide generating agent of a statement in which paragraph of claims 1–7 at least.

[Claim 9]A manufacturing method of a semiconductor including a process of applying the resin composition for photoresist according to claim 8 to a substrate or a substrate, forming resist coating, and forming a pattern through exposure and development.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the manufacturing method of the high molecular compound for photoresist used when performing micro processing of a semiconductor, etc., the resin composition for photoresist containing this high molecular compound, and a semiconductor.

[0002]

[Description of the Prior Art]The positive type photoresist used by a semiconductor manufacturing process must have the characteristics, such as adhesion to the character and silicon wafer from which an irradiation part changes with optical exposures to alkali solubility, plasma etching tolerance, and transparency over the light to be used. Although this positive type photoresist is used as a solution which generally contains polymer which is base resin, a photo-oxide generating agent, and several sorts of additive agents for adjusting the above-mentioned characteristic, In order to prepare the resist according to a use, it is very important that polymer which is base resin is provided with each of above-mentioned characteristics with sufficient balance.

[0003]The exposure light source of the lithography used for manufacture of a semiconductor is becoming short wavelength every year.

As a next-generation exposure light source, promising ** of the ArF excimer laser with a wavelength of 193 nm is carried out.

As a monomer unit of polymer for resist used for this ArF excimer laser exposure machine, it is highly transparent to said wavelength, and using the unit corresponding to the acrylic ester containing the existing etching resistance cycloaliphatic hydrocarbon skeleton (meta) is proposed. In order to improve the adhesion over a substrate, building into a polymer chain the unit corresponding to the acrylic ester containing the

cycloaliphatic hydrocarbon skeleton replaced by polar functional groups (meta) is also performed. However, these high molecular compounds for photoresist cannot necessarily be enough satisfied in respect of etching-proof nature etc.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, the purpose of this invention is excellent in etching-proof nature, and there is in providing the high molecular compound for photoresist which can form a detailed pattern with sufficient accuracy. Other purposes of this invention have the adhesion outstanding to the substrate, and there are in providing the high molecular compound for photoresist moreover provided with high transparency, alkali solubility, and etching-proof nature. The purpose of further others of this invention is to provide the manufacturing method of the resin composition for photoresist which can form a detailed pattern in high accuracy, and a semiconductor.

[0005]

[Means for Solving the Problem]If polymer produced by polymerizing a monomeric mixture which contains a vinyl ether compound or a vinyl ether compound at least as a result of inquiring wholeheartedly, in order that this invention persons may attain the above-mentioned purpose is used as resin for photoresist, High etching-proof nature was shown, it found out that a detailed pattern could be formed with sufficient accuracy, and this invention was completed.

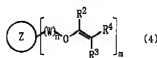
[0006]That is, this invention provides a high molecular compound for photoresist obtained by independent or carrying out copolymerization in at least one sort of vinyl ether compounds or at least one sort of vinyl ether compounds, and other polymerization nature compounds.

[0007]As for at least one sort of said vinyl ether compound, in this high molecular compound for photoresist, it is preferred to have alicyclic hydrocarbon structure. A cyclohexane ring, an adamantane ring, a norbornane ring, an isobornane ring, a tricyclodecane ring, a tetracyclo dodecane ring, etc. are contained in alicyclic hydrocarbon structure, for example.

[0008]Alicyclic hydrocarbon structure may be replaced by polar functional groups, such as hydroxyl, an oxo group, a carboxyl group, an alkoxy carbonyl group, or a lactone cyclic group, for example.

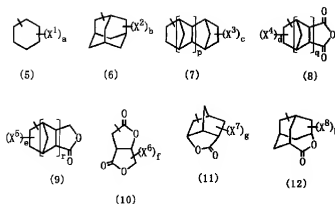
[0009]At least one sort of a vinyl ether compound is a following formula (4).

[Formula 3]



The inside of [type and the ring Z are following formula (5) - (12).

[Formula 4]



(X^1 , X^2 , X^3 , X^4 , X^5 , X^6 , X^7 , and X^8 among a formula) Are each ring the substituent combined with the atom to constitute, and A halogen atom, an alkyl group, A halo alkyl group, an aryl group, the hydroxyl that may be protected by the protective group, The hydroxymethyl group which may be protected by the protective group, the amino group which may be protected by the protective group, the carboxyl group which may be protected by the protective group, the sulfonic group which may be protected by the protective group, an oxo group, a nitro group, a cyano group, or the acyl group that may be protected by the protective group is shown. When X^1 is two or more, it may combine with each other and they may form the ring more than 4 member with the carbon atom which constitutes the cyclohexane ring in a formula. a, b, c, d, e, f, g, and h show zero or more integers. When a, b, c, d, e, f, g, or h is two or more, the substituent in a parenthesis may be the same and may differ. p, q, and r — the integer of 0–3 — being shown — which cyclic group with which it is expressed is shown, and W shows a divalent hydrocarbon group. R^2 , R^3 , and R^4 are the same or different, and show a hydrogen atom or an organic group. n shows 0 or 1 and m shows the integer of 1–8. When m is two or more, the basis in a parenthesis may be a compound expressed with] which may be the same and may differ.

[0010] In said high molecular compound for photoresist, it is preferred that a value of a solubility parameter by a method of Fedors is the range of $19.5 - 24.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

[0011] This invention provides again a resin composition for photoresist which contains an above-mentioned high molecular compound for photoresist and a photo-oxide generating agent at least.

[0012] This invention provides a manufacturing method of a semiconductor including a process of applying the further above-mentioned resin composition for photoresist to a substrate or a substrate, forming resist coating, and forming a pattern through exposure and development.

[0013] A compound in which a hydrogen atom of a vinyl group was replaced by a substituent shall also be contained in a vinyl ether compound in this specification, and a vinyl ester compound. A transition element means a periodic table IIIA group element, an IVA group element, VA group element, a VIA group element, a VIIA group element, a group-VIII element, and IB group element. With an "organic group" in this specification, it uses not only in a carbon atom content group but in a large meaning which contains nonmetallic-atoms content groups, such as a halogen atom, a nitro group, and a sulfonic group, for example.

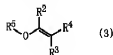
[0014]

[Embodiment of the Invention] The high molecular compound for photoresist of this invention comprises polymer obtained by independent or carrying out copolymerization in at least one sort of vinyl ether

compounds or at least one sort of vinyl ether compounds, and other polymerization nature compounds.

[0015] In said vinyl ether compound, it is a following formula (3), for example.

[Formula 5]



The compound expressed with (R^2 , R^3 , and R^4 are the same or different, a hydrogen atom or an organic group is shown, and R^5 shows an organic group among a formula) is contained.

[0016] As an organic group in R^2 , R^3 , and R^4 , for example, a halogen atom, a hydrocarbon group, a heterocyclic group, and a substitution oxycarbonyl group (an alkoxycarbonyl group.) An aryloxy carbonyl group, an aralkyloxy carbonyl group, a cycloalkyl oxycarbonyl group, etc., A carboxyl group, substitution or an unreplaced carbamoyl group, a cyano group, a nitro group, A sulfur acid radical, a sulfur acid ester group, an acyl group (aliphatic series acyl groups, such as an acetyl group; aromatic acyl groups, such as benzoyl etc.), An alkoxy group (C_{1-6} alkoxy groups, such as a methoxy group and an ethoxy basis etc.), Bases etc. which these combined two or more, such as N and N-JI substituted amino groups (N and N-dimethylamino group, a piperidino group, etc.), are mentioned, and bases etc. which these combined two or more, such as a hydrocarbon group and a heterocyclic group, are mentioned as an organic group in R^5 , for example. Said carboxyl group is publicly known in the field of organic synthesis, thru/or may be protected by the conventional protective group. As said halogen atom, fluoride, chlorine, bromine, and iodine atoms are mentioned. Also in these organic groups, a hydrocarbon group, a heterocyclic group, etc. are preferred.

[0017] A hydrocarbon group and a heterocyclic group which have a substituent are also contained in said hydrocarbon group and a heterocyclic group. An aliphatic hydrocarbon group, an alicyclic hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon groups, and these united bases are contained in said hydrocarbon group. As an aliphatic hydrocarbon group, for example Methyl, ethyl, propyl, isopropyl, Butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, pentyl, hexyl, An alkyl group of one to carbon number 20 (preferably 1-10, still more preferably 1-3) grades, such as decyl and dodecyl; Vinyl, An alkenyl group of two to carbon number 20 (preferably 2-10, still more preferably 2-3) grades, such as allyl and 1-butenyl group; an alkynyl group of two to carbon number 20 (preferably 2-10, still more preferably 2-3) grades, such as ethynyl and a propynyl group, etc. are mentioned.

[0018] As an alicyclic hydrocarbon group, cyclopropyl, cyclobutyl, cyclopentyl, 3 - 20 members (desirable — 3 - 15 member.), such as cyclohexyl and a cyclooctyl group Still more preferably Cycloalkyl group; cyclopentenyl about 5 - 8 member, cyclo — cycloalkenyl group [about /, such as a xenyl group, / 3 - 20 member (preferably 3 - 15 member, still more preferably 5 - 8 member)]; — par hydronaliumnaphthalene-1-yl groups. Bridging cyclic hydrocarbon groups, such as norbornyl, adamantyl, and tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane-3-yl groups, etc. are mentioned. As an aromatic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group of six to carbon number 14 (preferably 6-10) grades, such as phenyl and a naphthyl group, is mentioned.

[0019] In a hydrocarbon group which an aliphatic hydrocarbon group and an alicyclic hydrocarbon group combined. Cycloalkyl alkyl groups (for example, C_{3-20} cycloalkyl C_{1-4} alkyl group etc.), such as cyclopentylmethyl, cyclohexylmethyl, and 2-cyclohexylethyl group, etc. are contained. To a hydrocarbon

group which an aliphatic hydrocarbon group and an aromatic hydrocarbon group combined. Aralkyl groups (for example, C₇₋₁₈ aralkyl group etc.), alkylation aryl groups (for example, a phenyl group or a naphthyl group etc. which about 1-4 C₁₋₄ alkyl groups replaced), etc. are contained.

[0020] In a desirable hydrocarbon group, C₁₋₁₀ alkyl group, C₂₋₁₀ alkenyl group, C₂₋₁₀ alkynyl group, C₃₋₁₅ cycloalkyl group, C₆₋₁₀ aromatic hydrocarbon group, a C₃₋₁₅ cycloalkyl C₁₋₄ alkyl group, C₇₋₁₄ aralkyl group, etc. are contained.

[0021] The above-mentioned hydrocarbon group Various substituents, for example, a halogen atom, an oxo group, hydroxyl and a substitution oxy group (for example, an alkoxy group and an aryloxy group.) carboxyl groups, such as an aralkyloxy group and an acyloxy group, and a substitution oxycarbonyl group (an alkoxycarbonyl group.) It may have substitution or an unreplaced carbamoyl group and cyano groups, such as an aryloxy carbonyl group and an aralkyloxy carbonyl group, a nitro group, substitution or a non-substituted amino group, a sulfonic group, a heterocyclic group, etc. Said hydroxyl and a carboxyl group may be protected by a conventional protective group in the field of organic synthesis. To a ring of an alicyclic hydrocarbon group or an aromatic hydrocarbon group, heterocycle of aromatic property or a non-aroma attribute may condense.

[0022] Aromatic property heterocycle and non-aromatic compound nature heterocycle are included in heterocycle which constitutes a heterocyclic group in said R². Heterocycle which contains an oxygen atom as a hetero atom as such heterocycle, for example, for example, a franc, a tetrahydrofuran, oxazol, and an isoxazole. Five-membered rings, such as a gamma-butyrolactone ring, 4-oxo 4H-Piran, tetrahydropyran, Six membered-rings, such as a morpholine ring, benzofuran, isobenzofuran, a 4-oxo 4H-chromene, Condensed rings, such as a chroman and an isochroman ring, a 3-oxatricyclo [4.3.1.1^{4,8}] undecan-2-one ring, Bridging rings, such as a 3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,8}] nonan-2-one ring, heterocycle (for example, a thiophene and a thiazole.) which contains a sulfur atom as a hetero atom Six membered-rings, such as five-membered rings, such as isothiazole and a thiadiazole ring, and a 4-oxo 4H-thiopyran ring, Heterocycles which contain a nitrogen atom as a hetero atom, such as condensed rings, such as a benzothiophene ring. for example, six membered-rings, such as five-membered rings, such as pyrrole, pyrrolidine, a pyrazole, imidazole, and a triazole ring, pyridine, pyridazine, pyrimidine, pyrazine, piperidine, and a piperazine ring, Indore, indoline, quinoline, an acridine, NAFUCHI lysine, and quinoxaline. condensed rings, such as a purine ring, etc. — etc. — it is mentioned. In the above-mentioned heterocyclic group, it may have substituents, such as alkyl groups (for example, C₁₋₄ alkyl groups, such as methyl and an ethyl group etc.), a cycloalkyl group, and aryl groups (for example, phenyl, a naphthyl group, etc.), besides a substituent which said hydrocarbon group may have.

[0023] To desirable R², R³, and R⁴. a hydrogen atom and a hydrocarbon group (for example, C₁₋₁₀ alkyl group.) C₂₋₁₀ alkenyl group, C₂₋₁₀ alkynyl group, C₃₋₁₅ cycloalkyl group, C₆₋₁₀ aromatic hydrocarbon group, a C₃₋₁₂ cycloalkyl C₁₋₄ alkyl group, C₇₋₁₄ aralkyl group, etc. — etc. — it is contained. Especially C₁₋₃ alkyl groups, such as a hydrogen atom and a methyl group, are preferred as R², R³, and R⁴.

[0024] As for at least one sort of said vinyl ether compound, in a high molecular compound for photoresist of this invention, it is preferred to have alicyclic hydrocarbon structure. A cyclohexane ring, an adamantane ring, a norbornane ring, an isobornane ring, a tricyclodecane ring, a tetracyclo dodecane ring, etc. are contained in alicyclic hydrocarbon structure, for example.

[0025] Alicyclic hydrocarbon structure may be replaced by polar functional groups, such as hydroxyl, an oxo group, a carboxyl group, an alkoxycarbonyl group, or a lactone cyclic group, for example. C₁₋₄ alkoxy carbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group, an ethoxycarbonyl group, an isopropoxycarbonyl group, and a t-butoxycarbonyl group, etc. are contained in the above-mentioned alkoxycarbonyl group, for example.

Alicyclic hydrocarbon structure replaced with a lactone cyclic group means a ring structure which an alicyclic hydrocarbon ring and a lactone ring (preferably 5 – 7 member lactone ring) condensed.

[0026] As a typical example of a vinyl ether compound which has alicyclic hydrocarbon structure, a compound expressed with said formula (4) is mentioned.

[0027] Said X¹, X², X³, X⁴, X⁵, X⁶, X⁷, and X⁸ — each ring (a ring shown in a formula.) For example, a cyclohexane ring, an adamantane ring, a norbornane ring, a tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane ring, A 4-oxatricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decane-3,5-dione ring, A gamma-butyrolactone ring, a 4-oxatricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decan-3-one ring, A substituent combined with an atom which constitutes a 3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,6}] nonan-2-one ring, a 3-oxatricyclo [4.3.1.1^{4,6}] undecan-2-one ring, etc. is shown. As a halogen atom in X¹ etc., fluoride, chlorine, a bromine atom, etc. are mentioned, for example. As an alkyl group in X¹ etc., For example, C₁₋₁₀ alkyl groups (preferably C₁₋₅ alkyl group), such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl, hexyl, octyl, and a decyl group, etc. are mentioned. As a halo alkyl group in X¹ etc., C₁₋₁₀ halo alkyl groups (preferably C₁₋₅ halo alkyl group), such as chloromethyl, trifluoromethyl, trifluoroethyl, and a pentafluoroethyl group, are mentioned, for example. As an aryl group in X¹ etc., phenyl, a naphthyl group, etc. are mentioned, for example. An aromatic ring of an aryl group, for example C₁₋₄ alkyl groups, such as halogen atoms, such as a fluorine atom, and a methyl group, C₁₋₅ halo alkyl groups, such as a trifluoromethyl group, hydroxyl, It may have substituents, such as acyl groups, such as alkoxycarbonyl groups, such as C₁₋₄ alkoxy groups, such as a methoxy group, an amino group, a dialkylamino group, a carboxyl group, and a methoxycarbonyl group, a nitro group, a cyano group, and an acetyl group.

[0028] As a protective group of hydroxyl in X¹ etc., and a hydroxymethyl group, a protective group of common use in the field of organic synthesis, for example, an alkyl group, (for example, methyl.) Alkenyl groups, such as C₁₋₄ alkyl groups, such as t-butyl group. (For example, an allyl group) etc. and cycloalkyl groups (for example, cyclohexyl group etc.), Aryl groups (for example, 2,4-dinitrophenyl group etc.), an aralkyl group. (For example, benzyl etc.); substituted methyl group (for example, methoxymethyl.) Methylthio methyl, benzyloxymethyl, t-butoxymethyl, 2-methoxyethoxymethyl group, etc., Substitution ethyl groups (for example, 1-ethoxyethyl group etc.), a tetrahydropyranyl group, A tetrahydrofuranyl group, 1-hydroxyalkyl group (for example, 1-hydroxyethyl group etc.), etc., A basis which can form hydroxyl, an acetal, or a hemiacetal group; An acyl group. (For example, aromatic acyl groups, such as C₁₋₆ aliphatic series acyl group; acetoacetyl groups; benzoyls, such as formyl, acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, and a pivaloyl group) etc. and alkoxycarbonyl groups (for example) C₁₋₄ alkoxy carbonyl groups, such as a methoxycarbonyl group etc., An aralkyloxy carbonyl group, substitution or an unreplaced carbamoyl group, a substitution silyl group. (For example, trimethylsilyl group etc.) etc. — and, when two or more hydroxyls (a hydroxymethyl group is included) exist in intramolecular. Divalent hydrocarbon groups (for example, methylene, ethylidene, isopropylidene, cyclopentylidene, cyclohexylidene, a benzyliene group, etc.) etc. which may have a substituent can be illustrated.

[0029] As a protective group of an amino group in X¹ etc., an alkyl group, an aralkyl group, an acyl group, an

alkoxycarbonyl group, etc. which were illustrated as a protective group of said hydroxyl are mentioned, for example.

[0030]As a protective group of a carboxyl group in X^1 etc., and a sulfonic group, For example, an alkoxy group (for example, C_{1-6} alkoxy groups, such as a methoxy and ethoxy ** butoxy group etc.), An amino group, a hydrazino group, an alkoxy carbonyl hydrazino group, an aralkyl carbonyl hydrazino group, etc. which may have a cycloalkyloxy group, an aryloxy group, an aralkyloxy group, a trialkylsilyloxy group, and a substituent are mentioned.

[0031]As an acyl group in X^1 etc., aromatic acyl groups, such as C_{1-6} aliphatic series acyl group; acetoacetyl groups; benzoyls, such as formyl, acetyl, propionyl, butyryl, isobutyryl, and a pivaloyl group, etc. are mentioned, for example. As a protective group of an acyl group, a conventional protective group can be used in the organic synthesis field. As a gestalt from which an acyl group was protected, an acetal (hemiacetal is included) etc. are mentioned, for example.

[0032]When X^1 is two or more, as a ring more than 4 member formed with a carbon atom which they combine with each other and constitutes a cyclohexane ring in a formula (5), For example, alicyclic rings, such as a cyclopentane ring, a cyclohexane ring, and a par hydronalium naphthalene ring (decalin ring); lactone rings, such as a gamma-butyrolactone ring and delta-valerolactone ring, etc. are mentioned.

[0033]a, b, c, d, e, f, g, and h — an integer of 0–5 — it is an integer of 0–3 preferably.

[0034]W shows a divalent hydrocarbon group. A hydrocarbon group which a divalent aliphatic hydrocarbon group, a divalent alicyclic hydrocarbon group, a divalent aromatic hydrocarbon group, and these combined two or more is contained in a divalent hydrocarbon group. a hydrocarbon group (hydrocarbon group which an aliphatic hydrocarbon group, an alicyclic hydrocarbon group, an aromatic hydrocarbon group, or these combined two or more) univalent to these hydrocarbon groups — 1 — or it may join together two or more. A hydrocarbon group which has a substituent is also contained in a divalent hydrocarbon group. As a substituent, the same basis as substituent X^1 of said ring Z, etc. is mentioned.

[0035]As a typical example of a divalent hydrocarbon group, for example Methylene, methylmethylene, Ethylmethylene, dimethylmethylene, ethylmethylmethylene, ethylene, Alkylene groups, such as trimethylene and a tetramethylen group; Alkenylene group; 1,3-cyclopentylene, such as a propenylene group, To xylene and 1,4-cyclo to xylene and 1,3-cyclo Cyclo alkylene group; cyclopropylene, such as a xylene group, [cyclo / 1,2-] Allylene groups, such as cyclo alkylidene group; phenylene groups, such as cyclopentylidene and a cyclohexylidene group; a benzyliene group etc. are mentioned.

[0036]In a desirable example of W, it is a following formula (13), for example.

[Formula 6]



(Among a formula, R^6 and R^7 are the same or different, and show a hydrogen atom or a hydrocarbon group.) forming an alicyclic ring with the carbon atom which combines R^6 and R^7 mutually and adjoins — **** — the basis expressed is contained.

[0037]As a hydrocarbon group in R^6 and R^7 , the hydrocarbon group in R^2 etc. and the same basis are

mentioned. The hydrocarbon group which has a substituent is also contained in said hydrocarbon group. The same basis as substituent X_1 , etc. of the substituent which the hydrocarbon group in said R^2 may have as a substituent, the same basis, or said ring Z is illustrated.

[0038] To desirable R^3 and R^2 , hydrogen atom; methyl, ethyl, C_{1-10} alkyl groups, such as propyl, isopropyl, and a butyl group (especially) C_{1-5} alkyl group; the bridging cyclic group etc. which may have substituents, such as cycloalkyl group; norbornane 2-yl groups which may have substituents, such as a cyclopentyl group and a cyclohexyl group, and adamantane 1-yl groups, are contained. As a substituent which the cycloalkyl group and the bridging cyclic group may have, For example, the same halogen atom, alkyl group as said substituent X_1 , A halo alkyl group, an aryl group, the hydroxyl that may be protected by the protective group, The hydroxymethyl group which may be protected by the protective group, the amino group which may be protected by the protective group, The carboxyl group which may be protected by the protective group, the sulfonic group which may be protected by the protective group, an oxo group, a nitro group, a cyano group, the acyl group that may be protected by the protective group, etc. are mentioned.

[0039] m is an integer of 1-3 preferably [it is desirable and] to an integer of 1-4, and a pan. R^2 , R^3 , and R^4 are the same as that of the above. In the case of $m=1$, in a formula (5), a may be one or more, and b may be one or more in a formula (6), and in a formula (7), it is $n=0$, and may be [c may be one or more and] $p=0$ at the time of $p=0$ or 1, and X^3 may be bases other than hydroxyl at the time of $c=1$.

[0040] The following compounds are contained in a typical example of a vinyl ether compound expressed with a formula (4). The ring Z as a vinyl ether compound which is a basis expressed with a formula (5). For example, ****- 1,1,3-trimethyl 5-vinyl cyclohexane, Transformer 1,1,3-trimethyl 5-vinyl cyclohexane, 1-isopropyl-4-methyl-2-vinyl cyclohexane and 2-vinyl 7-oxabicyclo [3.2.1] octan-6-one and the isopropenyl ether corresponding to these are mentioned. The ring Z also in a vinyl ether compound which is a basis expressed with a formula (5), In particular, a compound whose X^1 is a= 1-3 in C_{1-5} alkyl group, and a compound which forms an alicyclic ring or a lactone ring with a carbon atom which two X^1 joins together and constitutes a cyclohexane ring in a formula are preferred. A compound which is a= 0 is also preferred.

[0041] The ring Z as a vinyl ether compound which is a basis expressed with a formula (6). For example, 2-methyl-2-vinyl adamantane, 2-ethyl-2-vinyl adamantane, 1,3-bis(vinyl)adamantane, 3-vinyl 1-ADAMANTA Norian, 1,3,5-tris (vinyl) adamantane, 3,5-bis(vinyl)-1-ADAMANTA Norian, The 5-vinyl 1, 3-adamantane diol, 1, 3 and 5, 7-tetrakis (vinyl) adamantane, 3,5,7-tris (vinyl)-1-ADAMANTA Norian, 5,7-bis(vinyl)-1,3-adamantane diol, 7-vinyl 1,3,5-adamantane triol, 1,3-dimethyl- 5-vinyl adamantane, 1,3-dimethyl- 5,7-bis(vinyl)adamantane, 3,5-dimethyl- 7-vinyl 1-ADAMANTA Norian, 1-carboxy-3-vinyl adamantane, 1-amino-3-vinyl adamantane, 1-nitro 3-vinyl adamantane, 1-sulfo- 3-vinyl adamantane, 1-t-butyl carbonyl 3-vinyl adamantane, 4-oxo 1-vinyl adamantane, 1-vinyl 3-(1-methyl-1-vinyl ethyl) adamantane, 1-(vinyl methyl) adamantane, 1-(1-methyl-1-vinyl ethyl) adamantane, 1-(1-ethyl-1-vinyl ethyl) adamantane, 1,3-bis(1-methyl-1-vinyl ethyl)adamantane, 1-(1-(norbornane 2-yl)-1-vinyl ethyl) adamantane and the isopropenyl ether corresponding to these are mentioned. Also in a vinyl ether compound which is a basis as which the ring Z is expressed in a formula (6), a compound which is $m=2$ or 3, a compound which is $n=1$, or a compound which is $b=1-3$ is preferred especially. A compound which is $b=0$ is also preferred.

[0042] The ring Z as a vinyl ether compound which is a basis expressed with a formula (7). For example,

2,5-bis(vinyloxy)norbornane, 2,3-bis(vinyloxy)norbornane, 5-carbomethoxy-2-vinyloxy norbornane, 2-(1-(norbornane-2-yl)-1-vinyloxy ethyl) norbornane, 2-(vinyloxy methyl) norbornane, 2-(1-methyl-1-vinyloxy ethyl) norbornane, 2-(1-methyl-1-vinyloxy pentyl) norbornane, a 3-hydroxy-4-vinyloxy tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, A 3,4-bis(vinyloxy)tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, A 3-hydroxy-8-vinyloxy tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, A 3,8-bis(vinyloxy)tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, a 3-carbomethoxy-8-vinyloxy tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, A 3-carbomethoxy-9-vinyloxy tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7, and 10}] dodecane, A 3-(vinyloxy methyl) tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, A 3-hydroxymethyl-8-vinyloxy tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, A 3-hydroxymethyl-9-vinyloxy tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, An 8-hydroxy-3-(vinyloxy methyl) tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane, A 9-hydroxy-3-(vinyloxy methyl) tetracyclo [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] dodecane and the isopropenyl ether corresponding to these are mentioned. The ring Z also in a vinyl ether compound which is a basis expressed with a formula (7), especially — p= 0 — a compound which is c= 2-4 and p= 0 — a compound which is n= 1 and p= 1 — a compound which is c= 1-4, p= 0, and c= 1 — and a compound whose X³ is bases other than hydroxyl is preferred. [and] [and] [and] A compound which is p= 0 or 1 and is c= 0, and a compound whose X³ it is p=c=0 and is hydroxyl are also preferred.

[0043] The ring Z as a vinyl ether compound which is a basis expressed with a formula (8). For example, 8-vinyloxy 4-oxatricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decane-3,5-dione, 4-vinyloxy 11-oxa pentacyclo [6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}] pentadecane-10,12-dione and the isopropenyl ether corresponding to these are mentioned.

[0044] The ring Z as a vinyl ether compound which is a basis expressed with a formula (9). For example, the alpha-vinyloxy gamma, gamma-dimethyl- gamma-butyrolactone, alpha, gamma, and gamma-trimethyl alpha-vinyloxy gamma-butyrolactone, gamma and gamma-dimethyl- beta-carbomethoxy-alpha-vinyloxy gamma-butyrolactone, 8-vinyloxy 4-oxatricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decan-3-one, 9-vinyloxy 4-oxatricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decan-3-one, 8,9-bis(vinyloxy)-4-oxatricyclo [5.2.1.0^{2,6}] decan-3-one, and the isopropenyl ether corresponding to these are mentioned.

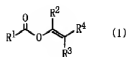
[0045] As a vinyl ether compound whose ring Z is a basis expressed with a formula (10), 4-vinyloxy 2,7-dioxabicyclo[3.3.0] octane-3,6-dione and the isopropenyl ether corresponding to this are mentioned, for example.

[0046] The ring Z as a vinyl ether compound which is a basis expressed with a formula (11). For example, 5-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,6}] nonan-2-one, 4,2.1.0^{4,6} and 5-methyl-5-vinyloxy 3-oxatricyclo [8] nonan-2-one, 9-methyl-5-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,6}] nonan-2-one and the isopropenyl ether corresponding to these are mentioned.

[0047] The ring Z as a hydroxy compound which is a basis expressed with a formula (12). For example, 6-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.3.1.1^{4,6}] undecan-2-one, 4,3.1.1^{4,6} and 6,8-bis(vinyloxy)-3-oxatricyclo [8] undecan-2-one, 6-hydroxy-8-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.3.1.1^{4,6}] undecan-2-one, 8-hydroxy-6-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.3.1.1^{4,6}] undecan-2-one and the isopropenyl ether corresponding to these are mentioned.

[0048] A vinyl ether compound can be manufactured by a publicly known method. Vinyl ether compounds expressed with said formula (3) are the bottom of existence of a transition element compound, and a following formula (1).

[Formula 7]



(R¹ shows a hydrogen atom or an organic group among a formula.) R², R³, and R⁴ — the above — it is the same — the vinyl ester compound expressed and a following formula (2)

R⁵ OH (2)

It can also obtain by making the hydroxy compound expressed with (the inside of a formula and R⁵ are the same as the above) react.

[0049] The thing same as an organic group in said R¹ as the organic group in said R⁵ is mentioned. Especially as R¹, C₁₋₃ alkyl group and phenyl groups, such as a methyl group, are preferred.

[0050] As a typical example of a vinyl ester compound expressed with a formula (1), vinyl acetate, isopropenyl acetate, acetic acid 1-propenyl, acetic acid 2-methyl-1-propenyl, acetic acid 1,2-dimethyl-1-propenyl, formic acid vinyl, vinyl propionate, benzoic acid vinyl, etc. are mentioned.

[0051] Said transition element compound can be used combining independent or 2 or more. In a transition element, IIIA group element (especially lanthanoids); titanium, such as a lanthan and cerium, IVA group element [such as a zirconium,]; — VA group element [such as vanadium,]; — chromium. Group-VIII elements, such as VIIA group element; iron, such as VIA group element; manganese, such as molybdenum and tungsten, cobalt, nickel, a ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, and platinum; IB group elements, such as copper and silver, are contained. a group-VIII element is preferred also in these — especially — platinum group metals (a ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium, and platinum) — iridium is especially preferred.

[0052] As a transition element compound, for example A simple substance (metal) of a transition element, an oxide, Inorganic compounds, such as oxo acid containing a sulfide, hydroxide, a halogenide (fluoride, a chloride, a bromide, an iodide), sulfate, and a transition element or its salt, and an inorganic complex; organic compounds, such as cyanide, organic acid salt (acetate etc.), and an organic complex, are mentioned. An organic complex is preferred also especially in these. A publicly known ligand is contained in a ligand of a complex. Preferably, valences of a transition element in a transition element compound are 0 – trivalent, and, in the case of an iridium compound etc., univalent or trivalent are [zero to about six] especially preferred.

[0053] If a typical example of a transition element compound is shown taking the case of iridium. For example, metal iridium, iridium oxide, iridium sulfide, hydroxylation iridium, iridium fluoridation, an iridium chloride, an iridium bromide, iodination iridium, sulfuric acid iridium, iridium acid or its salts (for example, iridium acid potassium etc.), and inorganic iridium complex [— for example, inorganic compound; iridium cyanide [such as],], such as a hexa ammine iridium (III) salt and a chloropenta ammine iridium (III) salt, and organic iridium complex [— for example, Tris(acetylacetonate) iridium, dodecacarbonyl 4 iridium (0), Chloro tricarbonyl iridium (I), di-μ-chloro tetrakis (cyclooctane) 2 iridium (I), Di-μ-chloro tetrakis (ethylene) 2 iridium (I), di-μ-chlorobis(1,5-cyclo-octadiene)2 iridium (I), Di-μ-chloro dichlorobis (pentamethylcyclopentadienyl) 2 iridium (III), trichlorotris(triethylphosphine) iridium (III), penta hydride bis(trimethyl phosphine)iridium (V), Chlorocarbonyl bis(triphenyl phosphine)iridium (I), Chlorocarbonyl bis(triphenyl phosphine)iridium (I), Chloroethylene bis(triphenyl phosphine)iridium (I), (Pentamethylcyclopentadienyl) Dicarbonyl iridium (I), A

screw [1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] iridium (I) chloride, Pentamethylcyclopentadienyl bis(ethylene)iridium (I), Carbonylmethyl bis(triphenyl phosphine)iridium (I), (1,5-cyclo-octadiene) An iridium (I) halogenide (diphosphine), A 1,5-cyclo-octadiene (1,2-bis(diphenylphosphino)ethane) iridium (I) hexa fluorophosphoric acid salt, (1,5-cyclo-octadiene) A bis(trialkylphosphine)iridium (I) halogenide, Organic compounds, such as], such as bis(1,5-cyclo-octadiene)iridium tetrafluoroborate and iridium (acetonitrile (1,5-cyclo-octadiene)) tetrafluoroborate, are mentioned.

[0054]An iridium complex is contained in a desirable iridium compound. Also in these, an organic iridium complex especially cyclopentene, a dicyclopentadiene, Cyclooctane, 1,5-cyclo-octadiene, ethylene, a pentamethylcyclopentadiene, organic iridium complex [which has ether, such as nitril; tetrahydrofurans, such as unsaturated hydrocarbon; acetonitrile, such as benzene and toluene, as a ligand — for example, Di- μ -chloro tetrakis (cyclooctane) 2 iridium (I), Di- μ -chloro tetrakis (ethylene) 2 iridium (I), di- μ -chlorobis(1,5-cyclo-octadiene)2 iridium (I),], such as bis(1,5-cyclo-octadiene)iridium tetrafluoroborate and iridium (acetonitrile (1,5-cyclo-octadiene)) tetrafluoroborate, is preferred. The iridium compound can mix and use independent or 2 or more. An iridium compound and other transition element compounds can also be used together.

[0055]As transition element compounds other than an iridium compound, A compound [for example, dichloro(1,5-cyclo-octadiene) ruthenium, dichloro(1,5-cyclo-octadiene) platinum, dichlorobis (1,5-cyclo-octadiene) 2 rhodium, etc.] corresponding to the above-mentioned iridium compound, etc. can be illustrated. Also in transition element compounds other than an iridium compound, for example Cyclopentene, A dicyclopentadiene, cyclooctane, 1, 5-cyclo-octadiene, Nitril, such as unsaturated hydrocarbon; acetonitrile, such as ethylene, a pentamethylcyclopentadiene, benzene, and toluene; especially an organic complex that has ether, such as a tetrahydrofuran, as a ligand is preferred.

[0056]A transition element compound can be used with a gestalt out of which it came as it was or which was supported to a carrier. As said carrier, inorganic metallic oxides, activated carbon, etc., such as a carrier of common use for catalyst support, for example, silica, alumina, silica alumina, zeolite, a titania, and magnesia, are mentioned. In a carrier support type catalyst, a holding amount of a transition element compound is about 1 to 20 % of the weight preferably 0.1 to 50% of the weight as opposed to a carrier. Support of a catalyst can be performed by conventional method, for example, the impregnating method, sedimentation method, an ionic exchange method, etc.

[0057]0.0001–1 mol of the amount [0.001–0.3 mol of] of transition element compound used is about 0.005–0.1 mol still more preferably preferably as opposed to 1 mol of hydroxy compounds used as a reaction component.

[0058]A reaction with a hydroxy compound expressed with a vinyl ester compound expressed with a formula (1) and a formula (2) is performed under existence of a solvent or nonexistence. As said solvent, for example Alicyclic hydrocarbon; benzene, such as aliphatic hydrocarbon; cyclohexane, such as hexane, heptane, and octane, Aromatic hydrocarbon, such as toluene, xylene, and ethylbenzene; Chloroform, Halogenated hydrocarbon, such as dichloromethane and 1,2-dichloroethane; Diethylether, Ether, such as dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, and dioxane; Acetone, Ketone, such as methyl ethyl ketone; Methyl acetate, ethyl acetate, isopropyl acetate, Ester, such as butyl acetate; nitril, such as amide; acetonitrile, such as N,N-dimethylformamide and N,N-dimethylacetamide, propionitrile, and benzonitrile, etc. are

mentioned. These solvents mix independent or two sorts or more, and are used.

[0059] 0.8–10 Eq of the amount [1–8 Eq of] of vinyl ester compound used expressed with a formula (1) is about 1.5–5 Eq still more preferably preferably as opposed to 1 Eq of hydroxy compounds expressed with a formula (2). a vinyl ester compound expressed with a formula (1) — size — an excessive quantity may be used.

[0060] Generally reaction velocity increases remarkably by making a base exist in the system of reaction. An inorganic base and an organic base are contained in a base. As an inorganic base, for example Lithium hydroxide, sodium hydroxide, a potassium hydrate, Alkali metal hydroxide, such as cesium hydroxide; Magnesium hydroxide, Alkali earth metal hydroxide, such as calcium hydroxide and barium hydroxide; Lithium carbonate, Alkaline earth metal carbonates, such as alkali-metal-carbonate; magnesium carbonate, such as sodium carbonate, potassium carbonate, and cesium carbonate; alkaline metal hydrogencarbonates, such as aerated water matter lithium, sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, and aerated water matter caesium, etc. are mentioned.

[0061] As an organic base, for example Lithium acetate, sodium acetate, potassium acetate, alkaline metal organic-acid-salt [, such as cesium acetate,] (especially alkaline metal acetate); — alkaline-earth-metals organic-acid-salt [, such as magnesium acetate,]; — a lithium methoxide. Sodium methoxide, a sodium ethoxide, sodium isopropoxide, alkaline metal alkoxides [, such as potassium ethoxide,] (alkaline metal alkoxide corresponding to hydroxy compound expressed with formula (2), etc.); — alkaline metal phenoxide [, such as a sodium phenoxide]; — triethylamine. Amines, such as N-methyl piperidine (tertiary amine etc.); nitrogen-containing aromatic heterocyclic compounds, such as pyridine, 2,2'-bipyridyl, and a 1,10-phenanthroline, etc. are mentioned. A base which contains sodium also in the above-mentioned base is preferred.

[0062] 0.001–3 mol of the amount of base used is about 0.005–2 mol preferably as opposed to 1 mol of hydroxy compounds expressed with a formula (2).

[0063] A reaction may be performed under existence of polymerization inhibitor. Reaction temperature can be suitably chosen according to a reaction component, a kind of catalyst, etc., for example, is about 70–120 °C still more preferably 50–150 °C preferably 20–200 °C. A reaction may be performed by ordinary pressure and it may carry out under decompression or application of pressure. Atmosphere of a reaction may not be limited especially unless a reaction is checked, for example, they may be any, such as an air atmosphere, a nitrogen atmosphere, and argon atmosphere. A reaction can also be performed by which methods, such as a batch type, a semi batch type, and continuous system.

[0064] In a described method, a vinyl ether compound expressed with a corresponding formula (3) generates under mild conditions by a reaction. The resultant can carry out separation refinement after ending reaction by separating mechanisms, such as filtration, concentration, distillation, extraction, crystallization, recrystallization, and column chromatography, and separating mechanism which combined these, for example.

[0065] In a high molecular compound for photoresist of this invention, as other polymerization nature compounds which carry out copolymerization to at least one sort of vinyl ether compounds, Especially if it is a vinyl ether compound and a copolymerizable monomer, it will not be limited, but generally a compound used can be used as a monomer of a high molecular compound for photoresist. such other polymerization nature compounds — one sort — or two or more sorts can be used, combining.

[0066]Acrylic ester which contains alicyclic skeletons, such as an adamantane ring, in a polymerization nature compound besides the above, for example (meta), Acrylic ester (meta) of aliphatic series tertiary alcohol, acrylic ester containing a cyclic ether skeleton (meta), A cyclic compound, acrylic acid (meta), etc. which have an ethylene nature double bond are contained in an inside of rings, such as norbornene which may have acrylic ester, a substituent, or a condensed ring containing a lactone ring (meta).

[0067]As a typical example of acrylic ester containing said alicyclic skeleton (meta), For example, 1-(meth)acryloyloxy adamantane, 1-(meth)acryloyloxy 3,5-dimethyl adamantane, 1-hydroxy-3-(meth)acryloyloxy adamantane, 1,3-dihydroxy-5-(meth)acryloyloxy adamantane, 2-(meth)acryloyloxy 2-methyladamantan, 1-t-butoxycarbonyl 3-(meth)acryloyloxy adamantane, 1-(1-(meth)acryloyloxy 1-methylethyl) adamantane, 1-hydroxy-3-(1-(meth)acryloyloxy 1-methylethyl) adamantane, 2-(meth)acryloyloxy norbornane, 2-(meta) acryloyl oxymethyl norbornane, etc. are mentioned.

[0068]As a typical example of acrylic ester (meta) of aliphatic series tertiary alcohol, t-butyl (meta) acrylate etc. are mentioned, for example. As a typical example of acrylic ester containing a cyclic ether skeleton (meta), 2-tetrahydropyranloxy (meta) acrylate, 2-tetrahydrofuranly oxy (meta) acrylate, etc. are mentioned, for example.

[0069]As a typical example of acrylic ester containing a lactone ring (meta), For example, beta-(meth)acryloyloxy gamma-butyrolactone, beta-(meth)acryloyloxy beta-methyl-gamma-butyrolactone, alpha-(meth)acryloyloxy gamma-butyrolactone, alpha-(meth)acryloyloxy alpha-methyl-gamma-butyrolactone, alpha-(meth)acryloyloxy gamma, gamma-dimethyl-gamma-butyrolactone, 5-(meth)acryloyloxy 3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,6}] nonan-2-one (=9-(meth)acryloyloxy 2-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,6}] nonan-3-one), 6-(meth)acryloyloxy 3-oxatricyclo [4.3.1.1^{4,6}] undecan-2-one etc. are mentioned.

[0070]As a typical example of a cyclic compound which has an ethylene nature double bond, a maleic anhydride, norbornene, 5-t-butoxycarbo NIRUNORUBORUNEN, bicyclo hept [[2.2.1]] 5-ene-2-hydroxymethyl-3-carboxylic acid lactone, etc. are mentioned to an inside of a ring, for example.

[0071]A high molecular compound for photoresist of this invention can be manufactured according to a kind of monomer by a method of polymerizing conventional used when manufacturing polyolefin system polymer, such as cationic polymerization and a radical polymerization, and acrylic polymer. A polymerization may be performed by which methods, such as solution polymerization and melt polymerization. What is generally used can be used as a polymerization initiator and a polymerization catalyst.

[0072]A value of a solubility parameter according [a high molecular compound for photoresist of this invention] to a method [Polym. Eng. Sci., 14, and 147 (1974) references] of Fedors. (Hereafter) only calling an "SP value" -- it is -- $19.5 \text{ (J/cm}^3\text{)}$ It is preferred that it is in the range of $^{1/2}-24.5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$ [$=9.5 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}-12 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}=19.5 \text{ MPa}^{1/2}-24.5 \text{ MPa}^{1/2}$].

[0073]Resist coating which applied to a semiconductor substrate (silicon wafer) a resin composition for photoresist containing a high molecular compound which has such a solubility parameter, and was formed, While excelling in an adhesive property (adhesion) over a substrate, a high-resolution pattern can be formed by alkaline development. If a value of a solubility parameter is lower than $19.5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, an adhesive property over a substrate will fall and a problem that a pattern separates by development and it does not remain will arise easily. If a value of a solubility parameter is larger than $24.5 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$, it becomes difficult

easily for a substrate to crawl and to apply, and also compatibility over an alkali developing solution becomes high, as a result, soluble contrast of an exposure part and an unexposed part worsens, and resolution falls easily.

[0074] a maximum of an SP value of said high molecular compound — more — desirable — $23.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ — they are $23.1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ especially preferably. a minimum of an SP value of said high molecular compound — more — desirable — $20.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ — further — desirable — $21.5(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ — they are $22.1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ especially preferably.

[0075] A publicly known method, for example, "polymer handbook (Polymer Handbook)", the 4th edition, and VII-675 page –VII-711 page (especially VII-680 pages – VII-683 pages) can be asked for an SP value of said high molecular compound by a method of a statement. Said SP value as the method of asking more specifically The solvent power examining method, osmometry, A degree-of-swelling method, a turbidity method, a specific volume method, an intrinsic viscosity method, the opposite phase gas chromatography method, A refractive index method, a dipole moment method, a hydrogen bond parameter method, a group contribution method, the Hansen parameter method, etc. are mentioned, and an SP value acquired by these methods can be used as an SP value of said high molecular compound in this invention. A solvent used in the above-mentioned solvent power examining method is listed in Table 1 (VII-683 page) of said literature.

[0076] In this invention, weight average molecular weight (Mw) of a high molecular compound for photoresist is 3,000 to about 50,000 preferably 1,000 to about 500,000, for example, and molecular weight distribution (Mw/Mn) is 1.5 to about 3.5, for example. Said Mn shows a number average molecular weight (polystyrene conversion).

[0077] A resin composition for photoresist of this invention contains a high molecular compound for photoresist and a photo-oxide generating agent of said this invention.

[0078] Common use which generates acid efficiently by exposure as a photo-oxide generating agent thru/or a publicly known compound, For example, diazonium salt, iodonium salt (for example, diphenyliodo hexafluorophosphate etc.), sulfonium salt (for example, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate,) sulfonic ester [such as triphenylsulfoniumhexafluorophosphate and triphenyl sulfonium methanesulfonate] [— for example, 1-phenyl-1-(4-methylphenyl) sulfonyloxy 1-benzoylmethane, 1,2,3-Trisul HONIRU oxymethyl benzene, 1,3-dinitro 2-(4-phenyl sulfonyl oxymethyl) benzene,], such as 1-phenyl-1-(4-methylphenyl sulfonyl oxymethyl)-1-hydroxy-1-benzoylmethane, An oxa thiazole derivative, s-triazine derivative, disulfon derivatives (diphenyldisulfon etc.), an imide compound, oxime sulfonate, an diazonaphthoquinone, benzoin tosylate, etc. can be used. These photo-oxide generating agents are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0079] The amount of photo-oxide generating agent used can be suitably chosen according to intensity of acid generated by optical exposure, a ratio of each monomeric unit in said high molecular compound, etc., For example, it can choose from the range of about 2–20 weight sections still more preferably one to 25 weight section preferably 0.1 to 30 weight section to said high molecular compound 100 weight section.

[0080] a resin composition for photoresist — alkalis soluble resin (for example, novolak resin.) phenol resin, imide resin, resin having carboxyl groups, etc. — etc. — an alkali soluble component. Colorant (for example, color etc.), organic solvents (for example, hydrocarbon, halogenated hydrocarbon, alcohols, ester species, amide, ketone, ether, cellosolves, carbitols, glycol ether ester, these mixed solvents, etc.), etc. may be

included.

[0081] This resin composition for photoresist is applied on a substrate or a substrate, and after drying, a detailed pattern can be formed in high accuracy via a predetermined mask by exposing a beam of light to a coat (resist film), forming a latent image pattern (or further after-exposure bake deed), and subsequently developing it.

[0082] As a substrate or a substrate, a silicon wafer, metal, a plastic, glass, ceramics, etc. are mentioned. Spreading of a resin composition for photoresist can be performed using an application means of common use of a spin coater, a dip coater, a roller coater, etc. 0.1–20 micrometers of thickness of a coat are about 0.3–2 micrometers preferably, for example.

[0083] A beam of light of various wavelength, for example, ultraviolet rays, X-rays, etc. can be used for exposure, and g line, i line, excimer lasers (for example, XeCl, KrF, KrCl, ArF, ArCl, etc.), etc. are usually used for it by an object for semiconductor resist. exposure energy — 1 – 1000 mJ/cm² — it is a 10 – 500 mJ/cm² grade preferably.

[0084] Acid generates from a photo-oxide generating agent by optical exposure, with this acid, protective groups (desorption nature group), such as a carboxyl group of an alkali solubility unit of said high molecular compound, **** promptly, for example, and a carboxyl group etc. which contribute to solubilization generate. Therefore, a predetermined pattern can be formed with sufficient accuracy by development by water or an alkali developing solution.

[0085]

[Effect of the Invention] The high molecular compound for photoresist of this invention is excellent in etching-proof nature, and can form a detailed pattern with sufficient accuracy. It had the adhesion outstanding to the substrate and, moreover, has high transparency, alkali solubility, and etching-proof nature. According to the manufacturing method of the resin composition for photoresist of this invention, and a semiconductor, a detailed pattern can be formed in high accuracy.

[0086]

[Example] Although this invention is explained more below at details based on an example, this invention is not limited at all by these examples. The number at the lower right of the parenthesis in a structural formula shows mol % of this monomeric unit.

[0087] Example of manufacture 1 di-mu-chlorobis(1,5-cyclo-octadiene)2 iridium (I) [Ir(cod) Cl]₂ (6.7 mg) Into the toluene (1.0 ml) mixed liquor of 0.01mmol and sodium carbonate (64 mg, 0.6mmol). Add 5-hydroxy-3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,8}] nonan-2-one (=2-hydroxy-4-oxatricyclo [4.2.1.0^{3,7}] nonan-5-one) (1mmol) and vinyl acetate (3mmol), and Under argon atmosphere, It stirred at 100 °C for 5 hours. When gas chromatography analyzes reaction mixture, the inversion rate of 5-hydroxy-3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,8}] nonan-2-one is 98%. The 5-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,8}] nonan-2-one (=2-vinyloxy 4-oxatricyclo [4.2.1.0^{3,7}] nonan-5-one) shown with a following formula (14) was generating with 96% of yield.

[Formula 8]



(14)

[Spectrum data of 5-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,8}] nonan-2-one]

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ : 6.52 (dd, 1H),

4.35 (dd, 1H), 4.03 (dd, 1H), 4.32 (d, 1H), 3.81 (m, 1H), 3.18 (m, 1H), 2.65–2.50 (m, 2H), 2.13–1.96 (m, 2H), 1.78 (ddd, 1H), 1.65 (ddd, 1H)

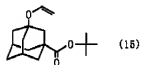
[0088] Example of manufacture 2 di- μ -chlorobis(1,5-cyclo-octadiene)₂ iridium (I) [Ir(cod) Cl]₂ (6.7 mg) 1,3-adamantane diol (1mmol) and vinyl acetate (6mmol) were added to the toluene (1.0 ml) mixed liquor of 0.01mmol and sodium carbonate (64 mg, 0.6mmol), and it stirred at 100 °C under argon atmosphere for 5 hours. When gas chromatography analyzed reaction mixture, the inversion rate of 1,3-adamantane diol is 97%, and, in 1,3-bis(vinyloxy)adamantane, 41% of yield and 3-vinyloxy 1-ADAMANTA Norian were generating it with 16% of yield.

[Spectrum data of 1,3-bis(vinyloxy)adamantane]

MS m/e: 220, 177, 135, 121, 93, 79, 77 [the spectrum data of 3-vinyloxy 1-ADAMANTA Norian]

MS m/e: 194, 151, 133, 95, 93, 41 [0089] Example of manufacture 3 di- μ -chlorobis(1,5-cyclo-octadiene)₂ iridium (I) [Ir(cod) Cl]₂ (6.7 mg) 3-t-butyloxy carbonyl 1-ADAMANTA Norian (1mmol) and vinyl acetate (3mmol) were added to the toluene (1.0 ml) mixed liquor of 0.01mmol and sodium carbonate (64 mg, 0.6mmol), and it stirred at 100 °C under argon atmosphere for 5 hours. When gas chromatography analyzes reaction mixture, the inversion rate of 3-t-butyloxy carbonyl 1-ADAMANTA Norian is 97%. The 3-vinyloxy adamantane 1-carboxylic acid t-butylester (=1-t-butyloxy carbonyl 3-vinyloxy adamantane) shown with a following formula (15) was generating with 82% of yield.

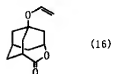
[Formula 9]



[Spectrum data of 3-vinyloxy adamantane 1-carboxylic acid t-butylester]

MS m/e: 278, 135, 93, 41 [0090] Example of manufacture 4 di- μ -chlorobis(1,5-cyclo-octadiene)₂ iridium (I) [Ir(cod) Cl]₂ (6.7 mg) Into the toluene (1.0 ml) mixed liquor of 0.01mmol and sodium carbonate (64 mg, 0.6mmol). Add 1-hydroxy-4-oxatricyclo [4.3.1.1^{3,8}] undecan-5-one (=6-hydroxy-3-oxatricyclo [4.3.1.1^{4,8}] undecan-2-one) (1mmol) and vinyl acetate (3mmol), and Under argon atmosphere, It stirred at 100 °C for 5 hours. When gas chromatography analyzes reaction mixture, the inversion rate of 1-hydroxy-4-oxatricyclo [4.3.1.1^{3,8}] undecan-5-one is 82%. The 1-vinyloxy 4-oxatricyclo [4.3.1.1^{3,8}] undecan-5-one (=6-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.3.1.1^{4,8}] undecan-2-one) shown with a following formula (16) was generating with 72% of yield.

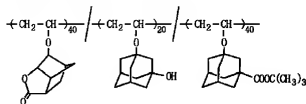
[Formula 10]



[Spectrum data of 1-vinyloxy 4-oxatricyclo [4.3.1.1^{3,8}] undecan-5-one]

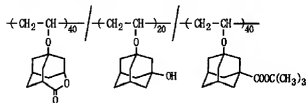
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , TMS) δ : 6.62 (dd, 1H), 4.25 (dd, 1H), 4.01 (dd, 1H), 4.63 (m, 1H), 3.16 (m, 1H) and 2.43 (m, 1H), 2.15–1.68 (m, 10H)

[0091] Composition of the high molecular compound of the example 1 following structure [Formula 11]



3.24 g (18.0 millimol) of 5-vinyloxy 3-oxatricyclo [4.2.1.0^{4,8}] nonan-2-one obtained by the method of the example 1 of manufacture by the 100-ml round bottom flask, 1.75 g (9.0 millimol) of 3-vinyloxy 1-ADAMANTA Norians obtained by the method of the example 2 of manufacture, 5.01 g (18.0 millimol) of 3-vinyloxy adamantane 1-carboxylic acid t-butylester and the stirring child who were obtained by the method of the example 3 of manufacture were put in, and vacuum drying was carried out at 80 °C for 12 hours. After returning to ordinary pressure with dry nitrogen, the benzene 16g which attached the refluxing pipe and the method tap of three, and was distilled on calcium hydride, and was saved on the molecular sieve, and 16 g of hydrous benzene (moisture content 15 millimol /L) which defined concentration with the Karl Fischer technique were put in under a dry nitrogen atmosphere. The temperature of the system of reaction was kept at 30 °C, 8 g of benzene solutions (concentration 62.5 millimol /L) of $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (made in Tokyo Chemicals) were added, and the polymerization was started. After stirring under a nitrogen atmosphere for 1 hour, the methanol 1g containing a small amount of ammonia was added. Subsequently, it refined because drop reaction mixture on 500 ml of methanol and a °C exception carries out the produced sediment. 8.68 g of desired polymer was obtained by dissolving the collected precipitate in 40 g of tetrahydrofurans after reduced pressure drying, and repeating above-mentioned precipitate refining operation. When GPC analysis of the collected polymer was conducted, weight average molecular weight was 12200 and molecular weight distribution was 2.48. In $^1\text{H-NMR}$ (inside of DMSO-d_6) analysis, the signal strong 3.2 ppm, 3.6 ppm, 3.1 ppm, 3.8 ppm besides 1.5 – 2.7 ppm (broadcloth), and near 4.3 ppm was observed. The SP values of this polymer are $22.1(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

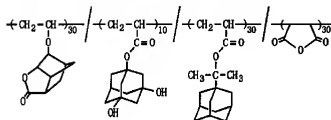
[0092] Composition of the high molecular compound of the example 2 following structure [Formula 12]



3.57 g (17.2 millimol) of 1-vinyloxy 4-oxatricyclo [4.3.1.1^{3,8}] undecan-5-one obtained by the method of the example 4 of manufacture by the 100-ml round bottom flask, 1.66 g (8.6 millimol) of 3-vinyloxy 1-ADAMANTA Norians obtained by the method of the example 2 of manufacture, 4.77 g (17.2 millimol) of 3-vinyloxy adamantane 1-carboxylic acid t-butylester and the stirring child who were obtained by the method of the example 3 of manufacture were put in, and vacuum drying was carried out at 80 °C for 12

hours. After returning to ordinary pressure with dry nitrogen, the benzene 16g which attached the refluxing pipe and the method tap of three, and was distilled on calcium hydride, and was saved on the molecular sieve, and 16 g of hydrous benzene (moisture content 15 millimol /L) which defined concentration with the Karl Fischer technique were put in under a dry nitrogen atmosphere. The temperature of the system of reaction was kept at 30 **, 8 g of benzene solutions (concentration 62.5 millimol /L) of $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ (made in Tokyo Chemicals) were added, and the polymerization was started. After stirring under a nitrogen atmosphere for 1 hour, the methanol 1g containing a small amount of ammonia was added. Subsequently, it refined because drop reaction mixture on 500 ml of methanol and a ** exception carries out the produced sediment. 9.18 g of desired polymer was obtained by dissolving the collected precipitate in 40 g of tetrahydrofurans after reduced pressure drying, and repeating above-mentioned precipitate refining operation. When GPC analysis of the collected polymer was conducted, weight average molecular weight was 10300 and molecular weight distribution was 2.25. In $^1\text{H-NMR}$ (inside of DMSO-d_6) analysis, the signal strong 3.2 ppm, 3.6 ppm, 3.1 ppm, and near 4.6 ppm besides 1.5 – 2.5 ppm (broadcloth) was observed. The SP values of this polymer are $21.7(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

[0093]Composition of the high molecular compound of the example 3 following structure [Formula 13]



To the 100-ml round bottom flask provided with the refluxing pipe, the stirring child, and the method tap of three. 2.97 g (16.5 millimol) of 4.2.1.0⁴ and 5-vinyloxy 3-oxatricyclo [8] nonan-2-one obtained by the method of the example 1 of manufacture, 1.31 g (5.5 millimol) of 5-acryloyloxy 1,3-dihydroxy adamantane, 4.10 g (16.5 millimol) of 1-(1-acryloyloxy 1-methylethyl) adamantane, 1.62 g (16.5 millimol) of maleic anhydrides, and 1.0 g of initiators (the Wako Pure Chemical Industries, Ltd. make, trade name "V601") were put in, and it was made to dissolve in 10 g of acetic acid-butyl. After carrying out the nitrogen purge of the inside of a flask, the temperature of the system of reaction was kept at 70 **, and it stirred under a nitrogen atmosphere for 6 hours. It refined because drop reaction mixture on 500 g of hexane and isopropyl alcohol 1:1 (weight ratio) mixed liquor and a ** exception carries out the produced sediment. 7.55 g of desired polymer was obtained by dissolving the collected precipitate in 30 g of n-butyl acetate after reduced pressure drying, and repeating above-mentioned precipitate refining operation. When GPC analysis of the collected polymer was conducted, weight average molecular weight was 11200 and molecular weight distribution was 2.33. In $^1\text{H-NMR}$ (inside of DMSO-d_6) analysis, the signal strong 3.2 ppm, 3.6 ppm, 3.1 ppm, 3.8 ppm besides 0.5 – 2.5 ppm (broadcloth), and near 4.3 ppm was observed. The SP values of this polymer are $22.8(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

[0094]Polymer 100 weight section and triphenylsulfonium hexafluoroantimonate 10 weight section which were obtained in the example example of an examination were mixed with the ethyl lactate which is a solvent, and the resin composition for photoresist of 17 % of the weight of polymer concentration was prepared. This resin composition for photoresist was applied to the silicon wafer by the spin coating method, and the

1.0-micrometer-thick photosensitive layer was formed. After prebaking for 150 seconds at the temperature of 100 °C on a hot plate and exposing by dose 30 mJ/cm² via a mask using a KrF excimer laser with a wavelength of 247 nm, postbake was carried out for 60 seconds at the temperature of 100 °C. Subsequently, when negatives were developed for 60 seconds with the tetramethylammonium hydroxide solution of 0.3M and having been rinsed with pure water, in any case, a 0.25-micrometer line and space pattern was obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-160612

(P2003-160612A)

(43)公開日 平成15年6月3日(2003.6.3)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 F 16/14		C 0 8 F 16/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/033		G 0 3 F 7/033	4 J 1 0 0
	6 0 1	7/039	6 0 1
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数9 ○ L (全 15 頁)			
(21)出願番号	特願2001-359905(P2001-359905)	(71)出願人	000002901 ダイセル化学工業株式会社 大阪府堺市東区1番地
(22)出願日	平成13年11月26日(2001.11.26)	(72)発明者	堀 聖晴 兵庫県姫路市網干区新在家940
		(74)代理人	100101362 弁理士 後藤 幸久
最終頁に続			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フォトレジスト用高分子化合物及びフォトレジスト用樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 耐エッチング性に優れ、微細なパターンを精度よく形成できるフォトレジスト用高分子化合物を得る。

【解決手段】 少なくとも1種のビニルエーテル化合物、又は少なくとも1種のビニルエーテル化合物と他の重合性化合物とを単独又は共重合することにより得られるフォトレジスト用高分子化合物。前記ビニルエーテル化合物の少なくとも1種は脂環式炭化水素構造を有するのが好ましい。脂環式炭化水素構造には、例えば、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロデカン環などが含まれる。脂環式炭化水素構造は、例えば、ヒドロキシシル基、オキソ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基又はラクトン環式基などの極性官能基で置換されていてもよい。

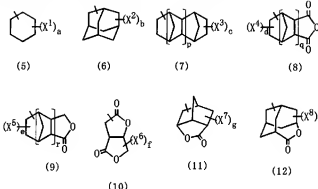
【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1種のビニルエーテル化合物、又は少なくとも1種のビニルエーテル化合物と他の重合性化合物とを単独又は共重合することにより得られるフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項2】 ビニルエーテル化合物の少なくとも1種が脂環式炭化水素構造を有する請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項3】 脂環式炭化水素構造が、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環又はテトラシクロデカン環である請求項2記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項4】 脂環式炭化水素構造が極性官能基で置換されている請求項2又は3記載のフォトレジスト用高分子化合物。



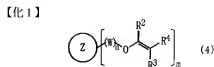
(式中、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、X⁸は、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されているヒドロキシル基、保護基で保護されているヒドロキシメチル基、保護基で保護されているアミノ基、保護基で保護されているカルボキシル基、保護基で保護されているスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されているアルシル基を示す。X¹が2以上の場合、それらは互いに結合して、式中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成していてもよい。a、b、c、d、e、f、g、hは0以上の整数を示す。a、b、c、d、e、f、g又はhが2以上の場合、括弧内の置換基は同一であっても異なってもよい。p、q、rは0～3の整数を示す)で表される何れかの環式基を示し、Wは2価の炭化水素基を示す。R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。nは0又は1を示し、mは1～8の整数を示す。mが2以上の場合、括弧内の基は同一であっても異なってもよい。で表される化合物である請求項1記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項7】 Fedorsの方法による溶解度パラメータの値が1.9、5～2.4、5 (J/cm³)^{1/2}の範囲である請求項1～6の何れかの項に記載のフォトレジ

子化合物。

【請求項5】 極性官能基がヒドロキシル基、オキソ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基又はラクトン環式基である請求項4記載のフォトレジスト用高分子化合物。

【請求項6】 ビニルエーテル化合物の少なくとも1種が、下記式(4)



【式中、環Zは下記式(5)～(12)

【化2】

スト用高分子化合物。

【請求項8】 請求項1～7の何れかの項に記載のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物。

【請求項9】 請求項8記載のフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体の微細加工などを行う際に用いるフォトレジスト用高分子化合物と、この高分子化合物を含有するフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体製造工程で用いられるポジ型フォトレジストは、光照射により照射部がアルカリ可溶性に変化する性質、シリコンウエハーへの密着性、プラズマエッチング耐性、用いる光に対する透明性等の特性を兼ね備えていくにはならない。該ポジ型フォトレジストは、一般に、主剤であるポリマーと、光酸発生剤と、上記特性を調整するための数種の添加剤を含む溶液として用いられるが、用途に応じたレジストを調整するには、主剤であるポリマーが上記の各特性をバランス良く備えていることが極めて重要である。

【0003】半導体の製造に用いられるリソグラフィの露光光源は、年々短波長になってきており、次世代の露光光源として、波長193nmのArFエキシマレーザが有望視されている。このArFエキシマレーザ露光機に用いられるレジスト用ポリマーのモノマーユニットとして、前記波長に対して透明度が高く、且つエッチング性能のある脂環式炭化水素骨格を含む（メタ）アクリル酸エステルに対応するユニットを用いることが提案されている。また、基板に対する密着性を高めるため、

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、耐エッチング性に優れ、微細なパターンを精度よく形成できるフォトレジスト用高分子化合物を提供することにある。本発明の他の目的は、基板に対して優れた密着性を有し、しかも高い透明性、アルカリ可溶性及び耐エッチング性を備えたフォトレジスト用高分子化合物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、微細なパターンを高い精度で形成できるフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ビニルエーテル化合物又はビニルエーテル化合物を少なくとも含む単量体混



(5)



(6)



(7)



(8)



(9)



(10)



(11)



(12)

（式中、X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、X⁸は、各環を構成する原子に結合している置換基であり、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されているもよいヒドロキシル基、保護基で保護されているもよいヒドロキシル基、保護基で保護されているもよいアミノ基、保護基で保護されているもよいカルボキシル基、保護基で保護されているもよいスルホ基、オキシ基、ニトロ基、シアノ基、又は保護基で保護されているもよいアルキル基を示す。X¹が2以上の場合、それらは互いに結合して、式中のシクロヘキ

サ化合物を重合して得られるポリマーをフォトレジスト用樹脂として用いると、高い耐エッチング性を示し、微細なパターンを精度よく形成できることを見出し、本発明を完成した。

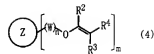
【0006】すなわち、本発明は、少なくとも1種のビニルエーテル化合物、又は少なくとも1種のビニルエーテル化合物と他の重合性化合物とを単独又は共重合することにより得られるフォトレジスト用高分子化合物を提供する。

【0007】このフォトレジスト用高分子化合物において、前記ビニルエーテル化合物の少なくとも1種は脂環式炭化水素構造を有するものが好ましい。脂環式炭化水素構造には、例えば、シクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロデカン環などが含まれる。

【0008】脂環式炭化水素構造は、例えば、ヒドロキシル基、オキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基又はラクトン環式基などの極性官能基で置換されているもよい。

【0009】ビニルエーテル化合物の少なくとも1種が、下記式（4）

【化3】



(4)

【式中、環Zは下記式（5）～（12）

【化4】

サン環を構成する炭素原子と共に4員以上の環を形成しているもよい。a、b、c、d、e、f、g、hは0以上の整数を示す。a、b、c、d、e、f、g又はhが2以上の場合、括弧内の置換基は同一であってもよく異なっているもよい。p、q、rは0～3の整数を示す）で表される何れかの環式基を示し、Wは2価の炭化水素基を示す。R²、R³及びR⁴は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示す。nは0又は1を示し、mは1～8の整数を示す。mが2以上の場合、括弧内の基は同一であってもよく異なっているもよい）で表される化

物であってもよい。

【0010】前記フォトレジスト用高分子化合物において、Fedorsの方法による溶解度パラメーターの値が1.9、5～2.4、 $5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ の範囲であるのが好ましい。

【0011】本発明は、また、上記のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを少なくとも含むフォトレジスト用樹脂組成物を提供する。

【0012】本発明は、さらに、上記のフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板に塗布してレジスト塗膜を形成し、露光及び現像を経てパターンを形成する工程を含む半導体の製造方法を提供する。

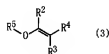
【0013】なお、本明細書におけるビニルエーテル化合物、ビニルエステル化合物には、ビニル基の水素原子が置換基で置換された化合物も含まれるものとする。また、遷移元素とは、周期表IIIA族元素、IVA族元素、VA族元素、VIA族元素、VIIA族元素、VIII族元素及びIB族元素を意味する。本明細書における「有機基」とは、炭素原子含有基だけでなく、例えば、ハロゲン原子、ニトロ基、スルホン酸基などの非金属原子含有基を含む広い意味で用いる。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、少なくとも1種のビニルエーテル化合物、又は少なくとも1種のビニルエーテル化合物と他の重合性化合物とを単独又は共重合することにより得られるポリマーで構成されている。

【0015】前記ビニルエーテル化合物には、例えば、下記式(3)

【化5】



(式中、 R^2 、 R^3 及び R^4 は、同一又は異なって、水素原子又は有機基を示し、 R^3 は有機基を示す)で表される化合物が含まれる。

【0016】 R^2 、 R^3 、 R^4 における有機基としては、例えば、ハロゲン原子、炭化水素基、複素環式基、置換オキシカルボニル基(アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラールキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基など)、カルボキシル基、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、硫黄酸基、硫黄酸エステル基、アルキル基(アセチル基等の脂肪族アルキル基；ベンジル基等の芳香族アルキル基など)、アルコキシ基(メトキシ基、エトキシ基等の C_{1-6} アルコキシ基など)、N、N-ジ置換アミノ基(N、N-ジメチルアミノ基、ヒベリジノ基など)など、及びこれらが2以上結合した基などが挙げられ、 R^3 における有機基としては、例えば、炭化水素基、複

素環式基など、及びこれらが2以上結合した基などが挙げられる。前記カルボキシル基などは有機合成の分野で公知乃至慣用の保護基で保護されていてもよい。前記ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が挙げられる。これらの有機基のなかでも、炭化水素基、複素環式基などが好ましい。

【0017】前記炭化水素基及び複素環式基には、置換基を有する炭化水素基及び複素環式基も含まれる。前記炭化水素基には、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基及びこれらの結合した基が含まれる。脂肪族炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、デシル、ドデシル基などの炭素数1～20(好ましくは1～10、さらに好ましくは1～3)程度のアルキル基；ビニル、アリル、1-ブテン基などの炭素数2～20(好ましくは2～10、さらに好ましくは2～3)程度のアルケニル基；エチニル、プロピニル基などの炭素数2～20(好ましくは2～10、さらに好ましくは2～3)程度のアルキン基などが挙げられる。

【0018】脂環式炭化水素基としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの3～20員(好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～8員)程度のシクロアルキル基；シクロペンテニル、シクロヘキセニル基などの3～20員(好ましくは3～15員、さらに好ましくは5～8員)程度のシクロアルケニル基；バーヒドロナフタレン-1-イール基、ノルボルニル、アダマンチル、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカネン-3-イール基などの橋かけ環式炭化水素基などが挙げられる。芳香族炭化水素基としては、フェニル、ナフチル基などの炭素数6～14(好ましくは6～10)程度の芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0019】脂肪族炭化水素基と脂環式炭化水素基とが結合した炭化水素基には、シクロペンチルメチル、シクロヘキシルメチル、2-シクロヘキシルエチル基などのシクロアルキル-アルキル基(例えば、 C_{3-20} シクロアルキル- C_{1-4} アルキル基など)などが含まれる。また、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基とが結合した炭化水素基には、アラールキル基(例えば、 C_{7-18} アラールキル基など)、アルキル置換アリール基(例えば、1～4個程度の C_{1-4} アルキル基が置換したフェニル基又はナフチル基など)などが含まれる。

【0020】好ましい炭化水素基には、 C_{1-10} アルキル基、 C_{2-10} アルケニル基、 C_{2-10} アルキニル基、 C_{3-15} シクロアルキル基、 C_{6-10} 芳香族炭化水素基、 C_{3-15} シクロアルキル- C_{1-4} アルキル基、 C_{7-14} アラールキル基等が含まれる。

【0021】上記炭化水素基は、種々の置換基、例えば、ハロゲン原子、オキシ基、ヒドロキシル基、置換オ

キシ基（例えば、アルコキシ基、アリールオキシ基、アラルキオキシ基、アシルオキシ基など）、カルボキシ基、置換オキシカルボニル基（アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキオキシカルボニル基など）、置換又は無置換カルバモイル基、シアノ基、ニトロ基、置換又は無置換アミノ基、スルホ基、複素環式基などを有している。前記ヒドロキシ基やカルボキシ基は有機合成分野で慣用の保護基で保護されていてもよい。また、脂環式炭化水素基や芳香族炭化水素基の環には芳香族性又は非芳香族性の複素環が縮合している。また、

【0022】前記R²等における複素環式基を構成する複素環には、芳香族性複素環及び非芳香族性複素環が含まれる。このような複素環としては、例えば、ヘテロ原子として酸素原子を含む複素環（例えば、フラン、テトラヒドロフラン、オキサゾール、イソオキサゾール、γ-ブチロラクトン環などの5員環、4-オキソ-4H-ピラン、テトラヒドロピラン、モルホリン環などの6員環、ベンゾフラン、イソベンゾフラン、4-オキソ-4H-クロモン、クロマン、イソクロマン環などの縮合環、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン環、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン環などの橋かけ環）、ヘテロ原子としてイオウ原子を含む複素環（例えば、チオフェン、チアゾール、イソチアゾール、チアジアゾール環などの5員環、4-オキソ-4H-チオピラン環などの6員環、ベンゾチオフェン環などの縮合環など）、ヘテロ原子として窒素原子を含む複素環（例えば、ピロール、ピリジン、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール環などの5員環、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ヒバジン、ヒバジン環などの6員環、インドール、インドリン、キノリン、アクリジン、ナフチリジン、キナゾリン、プリン環などの縮合環など）などが挙げられる。上記複素環式基には、前記炭化水素基が有している。また、置換基のほかに、アルキル基（例えば、メチル、エチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、シクロアルキル基、アリール基（例えば、フェニル、ナフチル基など）などの置換基を有している。また、

【0023】好ましいR²、R³、R⁴には、水素原子及び炭化水素基（例えば、C₁₋₁₀アルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、C₂₋₁₀アルキニル基、C₃₋₁₅シクロアルキル基、C₆₋₁₀芳香族炭化水素基、C₃₋₁₂シクロアルキル-C₁₋₄アルキル基、C₇₋₁₄アラルキル基など）などが含まれる。R²、R³、R⁴として、水素原子、メチル基などのC₁₋₃アルキル基が特に好ましい。

【0024】本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、前記ビニルエーテル化合物の少なくとも1種は脂環式炭化水素構造を有する。脂環式炭化水素構造には、例えば、シクロヘキサン環、アダマンタ

ン環、ノルボルナン環、イソボルナン環、トリシクロデカン環、テトラシクロデカン環などが含まれる。

【0025】脂環式炭化水素構造は、例えば、ヒドロキシ基、オキソ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基又はラクトン環式基などの極性官能基で置換されていてもよい。上記アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基などのC₁₋₄アルコキシカルボニル基などが含まれる。なお、ラクトン環式基で置換された脂環式炭化水素構造とは、脂環式炭化水素環とラクトン環（好ましくは5〜7員ラクトン環）とが縮合した環構造を意味する。【0026】脂環式炭化水素構造を有するビニルエーテル化合物の代表的な例として、前記式（4）で表される化合物が挙げられる。

【0027】前記X¹、X²、X³、X⁴、X⁵、X⁶、X⁷、X⁸は各環（式中に示される環、例えばシクロヘキサン環、アダマンタン環、ノルボルナン環、テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン環、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]デカノン-3,5-ジオン環、γ-ブチロラクトン環、4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}.0^{4,8}]デカン-3-ジオン環、3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン環、3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン環など）を構成する原子に結合している置換基を示す。X¹等におけるハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素原子などが挙げられる。X¹等におけるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ヘキシル、オクチル、デシル基などのC₁₋₁₀アルキル基（好ましくは、C₁₋₅アルキル基）などが挙げられる。X¹等におけるハロアルキル基としては、例えば、クロロメチル、トリフルオロメチル、トリフルオロエチル、ペンタフルオロエチル基などのC₁₋₁₀ハロアルキル基（好ましくは、C₁₋₅ハロアルキル基）が挙げられる。X¹等におけるアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル基などが挙げられる。アリール基の芳香環は、例えば、フッ素原子などのハロゲン原子、メチル基などのC₁₋₄アルキル基、トリフルオロメチル基などのC₁₋₅ハロアルキル基、ヒドロキシ基、メトキシ基などのC₁₋₄アルコキシ基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、メトキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、アセチル基などのアシル基等の置換基を有している。また、

【0028】X¹等におけるヒドロキシ基及びヒドロキシメチル基の保護基としては、有機合成分野で慣用の保護基、例えば、アルキル基（例えば、メチル、t-ブチル基などのC₁₋₄アルキル基など）、アルケニル基（例えば、アリール基など）、シクロアルキル基（例

ば、シクロヘキシル基など)、アリール基(例えば、2, 4-ジニトロフェニル基など)、アラルキル基(例えば、ベンジル基など);置換エチル基(例えば、メトキシメチル、メチルチオメチル、ベンジロキシメチル、1-ブトキシメチル、2-メトキシエトキシメチル基など)、置換エチル基(例えば、1-エトキシエチル基など)、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラン基、1-ヒドロキシアラルキル基(例えば、1-ヒドロキシエチル基など)等の、ヒドロキシル基とアセタール又はヘミアセタール基を形成可能な基;アシル基(例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ヒバロイル基などのC₁₋₆ 脂肪族アシル基;アセトアセチル基;ベンゾイル基などの芳香族アシル基など)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基などのC₁₋₄ アルコキシカルボニル基など)、アラルキルオキシカルボニル基、置換又は無置換カルバモイル基、置換シリル基(例えば、トリメチルシリル基など)など、及び、分子内にヒドロキシル基(ヒドロキシメチル基を含む)が2以上存在する場合には、置換基を有しているもよい2価の炭化水素基(例えば、メチレン、エチリデン、イソプロピリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、ベンジリデン基など)などが例示できる。

【0029】X¹等におけるアミノ基の保護基としては、例えば、前記ヒドロキシル基の保護基として例示したアルキル基、アラルキル基、アシル基、アルコキシカルボニル基などが挙げられる。

【0030】X¹等におけるカルボキシル基、スルホ基の保護基としては、例えば、アルコキシ基(例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ基などのC₁₋₆ アルコキシ基など)、シクロアルキルオキシ基、アリールオキシ基、アラルキルオキシ基、トリアルキルシリルオキシ基、置換基を有しているもよいアミノ基、ヒドラジノ基、アルコキシカルボニルヒドラジノ基、アラルキルカルボニルヒドラジノ基などが挙げられる。

【0031】X¹等におけるアシル基としては、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、ヒバロイル基などのC₁₋₆ 脂肪族アシル基;アセトアセチル基;ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが挙げられる。アシル基の保護基としては有機合成分野で慣用の保護基を使用できる。アシル基の保護された形態としては、例えば、アセタール(ヘミアセタールを含む)などが挙げられる。

【0032】X¹が2以上の場合、それらが互いに結合して、式(5)中のシクロヘキサリオンを構成する炭素原子と共に形成する4員以上の環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、パーヒドロナフタレン環(デカリン環)などの脂環式炭素環;γ-ブチrolakton環、δ-バレロラクトン環などのラクトン環などが挙げられる。

【0033】a、b、c、d、e、f、g、hは、例えば0~5の整数、好ましくは0~3の整数である。

【0034】Wは2価の炭化水素基を示す。2価の炭化水素基には、2価の脂肪族炭化水素基、2価の脂環式炭化水素基、2価の芳香族炭化水素基及びこれらが2以上結合した炭化水素基が含まれる。これらの炭化水素基には1価の炭化水素基(脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基又はこれらが2以上結合した炭化水素基)が1又は2以上結合しているもよい。また、2価の炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。置換基としては、前記環Zの置換基X¹等と同様の基が挙げられる。

【0035】2価の炭化水素基の代表的な例として、例えば、メチレン、メチルメチレン、エチルメチレン、ジメチルメチレン、エチルメチルメチレン、エチレン、トリメチレン、テトラメチレン基などのアルケン基;プロペニレン基などのアルケニレン基;1, 3-シクロペンチレン、1, 2-シクロヘキシレン、1, 3-シクロヘキシレン、1, 4-シクロヘキシレン基などのシクロアルケン基;シクロプロピレン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン基などのシクロアルキリデン基;フェニレン基などのアリール基;ベンジリデン基などが挙げられる。

【0036】Wの好ましい例には、例えば、下記式(13)

【化6】



(式中、R⁶及びR⁷は、同一又は異なっており、水素原子又は炭化水素基を示す。R⁶及びR⁷は、互いに結合して、隣接する炭素原子と共に脂環式環を形成しているもよい)で表される基が含まれる。

【0037】R⁶、R⁷における炭化水素基としては、R²等における炭化水素基と同様の基が挙げられる。前記炭化水素基には置換基を有する炭化水素基も含まれる。置換基としては、前記R²等における炭化水素基が有しているもよい置換基と同様の基、あるいは前記環Zの置換基X¹等と同様の基が例示される。

【0038】好ましいR⁶、R⁷には、水素原子;メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基などのC₁₋₁₀ アルキル基(特に、C₁₋₅ アルキル基);シクロペンチリル基、シクロヘキシル基等の置換基を有しているもよいシクロアルキル基;ノルボルナン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基などの置換基を有しているもよい橋かけ環式基などが含まれる。シクロアルキル基や橋かけ環式基が有しているもよい置換基として、例えば前記置換基X¹等と同様の、ハロゲン原子、アルキル基、ハロアルキル基、アリール基、保護基で保護されている

もよいヒドロキシル基、保護基で保護されていてもよいヒドロキシメチル基、保護基で保護されていてもよいアミノ基、保護基で保護されていてもよいカルボキシル基、保護基で保護されていてもよいスルホ基、オキソ基、ニトロ基、シアノ基、保護基で保護されていてもよいアシル基などが挙げられる。

【0039】mは好ましくは1～4の整数、さらに好ましくは1～3の整数である。R²、R³、R⁴は前記と同様である。なお、n=0で且つm=1の場合、式(5)においてaは1以上であり、式(6)においてbは1以上であり、式(7)において、p=0又は1のときはcは1以上であり、p=0で且つc=1のときはX³はヒドロキシル基以外の基であってもよい。

【0040】式(4)で表されるビニルエーテル化合物の代表的な例には以下の化合物が含まれる。環Zが式(5)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、シス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、トランス-1, 1, 3-トリメチル-5-ビニルオキシシクロヘキサン、1-イソブチル-4-メチル-2-ビニルオキシシクロヘキサン、2-ビニルオキシ-7-オキサビシクロ[3.2.1]オクタン-6-オン、及びこれらに対応するイソプロペナルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(5)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、X¹がC₁₋₅アルキル基でa=1～3である化合物、X¹が2個結合して式中のシクロヘキサン環を構成する炭素原子と共に脂環式炭素環又はラクトン環を形成している化合物が好ましい。また、a=0である化合物も好ましい。

【0041】環Zが式(6)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、2-メチル-2-ビニルオキシアダマンタン、2-エチル-2-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1, 3, 5-トリス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5-ビス(ビニルオキシ)-1-アダマンタノール、5-ビニルオキシ-1, 3-アダマンタンジオール、1, 3, 5, 7-テトラシス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5, 7-トリス(ビニルオキシ)-1-アダマンタノール、5, 7-ビス(ビニルオキシ)-1, 3-アダマンタンジオール、7-ビニルオキシ-1, 3, 5-アダマンタントリオール、1, 3-ジメチル-5-ビニルオキシアダマンタン、1, 3-ジメチル-5, 7-ビス(ビニルオキシ)アダマンタン、3, 5-ジメチル-7-ビニルオキシ-1-アダマンタノール、1-カルボキシ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-アミノ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-ニトロ-3-ビニルオキシアダマンタン、1-1-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン、4-オキソ-1-ビニルオ

キシアダマンタン、1-ビニルオキシ-3-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(ビニルオキシメチル)アダマンタン、1-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-エチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1, 3-ビス(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、1-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)アダマンタン、及びこれらに対応するイソプロペナルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(6)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、m=2又は3である化合物、n=1である化合物、又はb=1～3である化合物が好ましい。また、b=0である化合物も好ましい。

【0042】環Zが式(7)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、2, 5-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、2, 3-ビス(ビニルオキシ)ノルボルナン、5-メトキシカルボニル-2-ビニルオキシノルボルナン、2-(1-(ノルボルナン-2-イル)-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(ビニルオキシメチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシエチル)ノルボルナン、2-(1-メチル-1-ビニルオキシペンチル)ノルボルナン、3-ヒドロキシ-4-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3, 4-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-ヒドロキシ-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3, 8-ビス(ビニルオキシ)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-メトキシカルボニル-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-メトキシカルボニル-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-ヒドロキシ-8-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、3-ヒドロキシ-9-ビニルオキシテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、8-ヒドロキシ-3-(ビニルオキシメチル)テトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]ドデカン、及びこれらに対応するイソプロペナルエーテル類などが挙げられる。環Zが式(7)で表される基であるビニルエーテル化合物のなかでも、特に、p=0で且つc=2である化合物、p=0で且つn=1である化合物、p=1で且つc=1～4である化合物、p=0、c=1で且つX³がヒドロキシル基以外の基である化合物が好ましい。また、p=0又は1であり且つc=0である化合物、p=c=0で且つX³がヒドロキシル基である化合物も好ましい。

【0043】環乙が式(8)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3,5-ジオン、4-ビニルオキシ-11-オキサベンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]ペンタデカン-10,12-ジオン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

【0044】環乙が式(9)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、 α -ビニルオキシ- γ , γ -ジメチル- γ -ブチラクトン、 α , γ , γ -トリメチル- α -ビニルオキシ- γ -ブチラクトン、 γ , γ -ジメチル- β -メトキシカルボニル- α -ビニルオキシ- γ -ブチラクトン、8-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン、9-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン、8,9-ビス(ビニルオキシ)-4-オキサトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-3-オン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

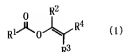
【0045】環乙が式(10)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、4-ビニルオキシ-2,7-ジオキサビシクロ[3.3.0]オクタン-3,6-ジオン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

【0046】環乙が式(11)で表される基であるビニルエーテル化合物として、例えば、5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン、5-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン、9-メチル-5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

【0047】環乙が式(12)で表される基であるヒドロキシ化合物として、例えば、6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン、6-ヒドロキシ-8-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン、8-ヒドロキシ-6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オン、及びこれらに対応するイソプロベニルエーテル類などが挙げられる。

【0048】ビニルエーテル化合物は公知の方法により製造できる。また、前記式(3)で表されるビニルエーテル化合物は、遷移元素化合物の存在下、下記式(1)

【化7】



(式中、R¹は水素原子又は有機基を示す。R²、R³及びR⁴は前記に同じ)で表されるビニルエステル化合物と、下記式(2)



(式中、R⁵は前記に同じ)で表されるヒドロキシ化合物とを反応させることにより得ることもできる。

【0049】前記R¹における有機基としては、前記R⁵における有機基と同様のものが挙げられる。R¹としては、特に、メチル基などのC₁₋₃アルキル基及びフェニル基が好ましい。

【0050】式(1)で表されるビニルエステル化合物の代表的な例として、酢酸ビニル、酢酸イソプロベニル、酢酸1-プロベニル、酢酸2-メチル-1-プロベニル、酢酸1,2-ジメチル-1-プロベニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0051】前記遷移元素化合物は単独で又は2以上を組み合わせ使用できる。遷移元素には、ランタン、セリウムなどのIIIA族元素(特にランタノイド元素)、チタン、ジルコニウムなどのIVA族元素；バナジウムなどのVA族元素；クロム、モリブデン、タングステンなどのVIA族元素；マンガンなどのVIIA族元素；鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金などのVIII族元素；銅、銀などのIB族元素が含まれる。これらの中でもVIII族元素が好ましく、特に白金族元素(ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム及び白金)、とりわけイリジウムが好ましい。

【0052】遷移元素化合物としては、例えば、遷移元素の単体(金属)、酸化物、硫化物、水酸化物、ハロゲン化合物(フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物)、硫酸塩、遷移元素を含むオキソ酸又はその塩、無機錯体などの無機化合物；シアニ化合物、有機酸塩(酢酸塩など)、有機錯体などの有機化合物が挙げられる。これらのなかでも特に有機錯体が好ましい。錯体の配位子には公知の配位子が含まれる。遷移元素化合物における遷移元素の価数は0~6程度、好ましくは0~3価であり、特にイリジウム化合物などの場合には1価又は3価が好ましい。

【0053】遷移元素化合物の代表的な例をイリジウムを例にとって示すと、例えば、金属イリジウム、酸化イリジウム、硫化イリジウム、水酸化イリジウム、フッ化イリジウム、塩化イリジウム、臭化イリジウム、ヨウ化イリジウム、硫酸イリジウム、イリジウム酸又はその塩(例えば、イリジウム酸カリウムなど)、無機イリジウム錯体[例えば、ヘキサアンミンイリジウム(III)]

塩、クロロペンタアンミンイリジウム(III)塩等]などの無機化合物: シアン化イリジウム、有機イリジウム錯体 [例えば、トリス(アセチルアセトナト)イリジウム、ドデカカルボニル四イリジウム(0)、クロロトリカルボニルイリジウム(I)、ジ- μ -クロロテトラキス(シクロオクテン)ニイリジウム(I)、ジ- μ -クロロテトラキス(エチレン)ニイリジウム(I)、ジ- μ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I)、ジ- μ -クロロジクロロビス(ペンタメチルシクロペンタジエン)ニイリジウム(III)、トリクロロトリス(トリエチルホスフィン)イリジウム(III)、ペンタヒドリドビス(トリメチルホスフィン)イリジウム(V)、クロロカルボニルビス(フェニルホスフィン)イリジウム(I)、クロロカルボニルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、クロロエチレンビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、(ペンタメチルシクロペンタジエン)ジカルボニルイリジウム(I)、ビス(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン)イリジウム(I)塩化物、ペンタメチルシクロペンタジエンビス(エチレン)イリジウム(I)、カルボニルメチルビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム(I)、(1, 5-シクロオクタジエン)(ジホスフィン)イリジウム(I)ハロゲン化物、1, 5-シクロオクタジエン(1, 2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン)イリジウム(I)ヘキサフルオロリン酸塩、(1, 5-シクロオクタジエン)ビス(トリアルキルホスフィン)イリジウム(I)ハロゲン化物、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムテトラフルオロボレート、(1, 5-シクロオクタジエン)(アセトニトリル)イリジウムテトラフルオロボレート等]などの有機化合物が挙げられる。

【0054】好ましいイリジウム化合物にはイリジウム錯体が含まれる。これらの中でも、有機イリジウム錯体、特に、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、エチレン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素; アセトニトリルなどのニトリル類; テトラヒドロフランなどのエーテル類を配位子として有する有機イリジウム錯体 [例えば、ジ- μ -クロロテトラキス(シクロオクテン)ニイリジウム(I)、ジ- μ -クロロテトラキス(エチレン)ニイリジウム(I)、ジ- μ -クロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニイリジウム(I)、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)イリジウムテトラフルオロボレート、(1, 5-シクロオクタジエン)(アセトニトリル)イリジウムテトラフルオロボレート等]が好ましい。イリジウム化合物は単独で又は2以上を混合して使用することができる。また、イリジウム化合物と他の遷移元素化合物とを併用することもできる。

【0055】イリジウム化合物以外の遷移元素化合物と

しては、上記イリジウム化合物に対応する化合物 [例えば、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)ルテニウム、ジクロロ(1, 5-シクロオクタジエン)白金、ジクロロビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニロジウム等]などが例示できる。イリジウム化合物以外の遷移元素化合物においても、例えば、シクロペンテン、ジシクロペンタジエン、シクロオクテン、1, 5-シクロオクタジエン、エチレン、ペンタメチルシクロペンタジエン、ベンゼン、トルエンなどの不飽和炭化水素; アセトニトリルなどのニトリル類; テトラヒドロフランなどのエーテル類を配位子として有する有機錯体が特に好ましい。

【0056】遷移元素化合物は、そのままで又は担体に担持した形態で使用できる。前記担体としては、触媒担持用の慣用の担体、例えば、シリカ、アルミナ、シリカ-アルミナ、ゼオライト、チタニア、マグネシアなどの無機金属酸化物や活性炭などが挙げられる。担体担持型触媒において、遷移元素化合物の担持量は、担体に対して、例えば0. 1~50重量%、好ましくは1~20重量%程度である。触媒の担持は、慣用の方法、例えば、含浸法、沈殿法、イオン交換法などにより行うことができる。

【0057】遷移元素化合物の使用量は、反応成分として用いるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば0. 0001~1モル、好ましくは0. 001~0. 3モル、さらに好ましくは0. 005~0. 1モル程度である。

【0058】式(1)で表されるビニルエステル化合物と式(2)で表されるヒドロキシ化合物との反応は、溶媒の存在下又は非存在下で行われる。前記溶媒としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素; シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素; ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素; クロロホルム、ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素; ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル; アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン; 酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチルなどのエステル; N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド; アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリルなどが挙げられる。これらの溶媒は単独で又は2種以上を混合して用いられる。

【0059】式(1)で表されるビニルエステル化合物の使用量は、式(2)で表されるヒドロキシ化合物1当量に対して、例えば0. 8~10当量、好ましくは1~8当量、さらに好ましくは1. 5~5当量程度である。式(1)で表されるビニルエステル化合物を大過剰量用いてもよい。

【0060】反応系に塩基を存在させることにより一般

に反応速度が著しく増大する。塩基には無機塩基及び有機塩基が含まれる。無機塩基としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウムなどのアルカリ金属水酸化物；水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどのアルカリ土類金属水酸化物；炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸セシウムなどのアルカリ金属炭酸塩；炭酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属炭酸塩；炭酸水素リチウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素セシウムなどのアルカリ金属炭酸水素塩などが挙げられる。

【0061】有機塩基としては、例えば、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸セシウムなどのアルカリ金属有機塩（特に、アルカリ金属酢酸塩）；酢酸マグネシウムなどのアルカリ土類金属有機塩；リチウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、ナトリウムイソプロポキシド、カリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコキシド（式

(2) で表されるヒドロキシ化合物に対応するアルカリ金属アルコキシドなど）；ナトリウムフェノキシドなどのアルカリ金属フェノキシド；トリエチルアミン、*N*-メチルピペリジンなどのアミン類（第3級アミンなど）；ピリジン、2, 2'-ビピリジル、1, 10-フェナントリンなどの含窒素芳香族複素環化合物などが挙げられる。上記の塩基の中でもナトリウムを含む塩基が好ましい。

【0062】塩基の使用量は、式(2)で表されるヒドロキシ化合物1モルに対して、例えば0.001~3モル、好ましくは0.005~2モル程度である。

【0063】反応は重合禁止剤の存在下で行ってもよい。反応温度は、反応成分や触媒の種類などに応じて適宜選択され、例えば、20~200℃、好ましくは50~150℃、さらに好ましくは70~120℃程度である。反応は常圧で行ってもよく、減圧又は加圧下で行ってもよい。反応の雰囲気は反応を阻害しない限り特に限定されず、例えば、空気雰囲気、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気などの何れであってもよい。また、反応はバッチ式、セミバッチ式、連続式などの何れの方法で行うこともできる。

【0064】上記方法では、反応により、温和な条件下で、対応する式(3)で表されるビニルエーテル化合物が生成する。反応終了後、反応生成物は、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組み合わせた分離手段により分離精製できる。

【0065】本発明のフォトレジスト用高分子化合物において、少なくとも1種のビニルエーテル化合物と共重合させる他の重合性化合物としては、ビニルエーテル化合物と共重合可能な単量体であれば特に限定されず、一般にフォトレジスト用高分子化合物の単量体として用い

られる化合物を使用できる。このような他の重合性化合物は1種又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0066】前記他の重合性化合物には、例えば、アダマンタン環等の脂環式骨格を含む（メタ）アクリル酸エステル、脂肪族第3級アルコールの（メタ）アクリル酸エステル、環状エーテル骨格を含む（メタ）アクリル酸エステル、ラクトン環を含む（メタ）アクリル酸エステル、置換基又は縮合環を有していてもよいノルボルネン等の環の内部にエチレン性二重結合を有する環式化合物、（メタ）アクリル酸などが含まれる。

【0067】前記脂環式骨格を含む（メタ）アクリル酸エステルの代表的な例として、例えば、1-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-（メタ）アクリロイルオキシ-3, 5-ジメチルアダマンタン、1-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1, 3-ジヒドロキシ-5-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-メチルアダマンタン、1-エトキシカルボニル-3-（メタ）アクリロイルオキシアダマンタン、1-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン、1-ヒドロキシ-3-（1-（メタ）アクリロイルオキシ-1-メチルエチル）アダマンタン、2-（メタ）アクリロイルオキシノルボルネン、2-（メタ）アクリロイルオキシメチルノルボルネンなどが挙げられる。

【0068】脂肪族第3級アルコールの（メタ）アクリル酸エステルの代表的な例として、例えば、*t*-ブチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。環状エーテル骨格を含む（メタ）アクリル酸エステルの代表的な例として、例えば、2-テトラヒドロピラニルオキシ（メタ）アクリレート、2-テトラヒドロフランニルオキシ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

【0069】ラクトン環を含む（メタ）アクリル酸エステルの代表的な例として、例えば、β-（メタ）アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、β-（メタ）アクリロイルオキシ-β-メチル-γ-ブチロラクトン、α-（メタ）アクリロイルオキシ-γ-ブチロラクトン、α-（メタ）アクリロイルオキシ-α-メチル-γ-ブチロラクトン、α-（メタ）アクリロイルオキシ-γ-ジメチル-γ-ブチロラクトン、5-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン（=9-（メタ）アクリロイルオキシ-2-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-3-オン）、6-（メタ）アクリロイルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.3.1.1^{4,8}]ウンデカン-2-オンなどが挙げられる。

【0070】環の内部にエチレン性二重結合を有する環式化合物の代表的な例として、例えば、無水マレイン酸、ノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2

ーヒドロキシメチル-3-カルボン酸ラクトンなどが挙げられる。

【0071】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、単量体の種類に応じて、カチオン重合、ラジカル重合などポリオレフィン系ポリマーやアクリル系ポリマーを製造する際に用いる慣用の重合法により製造できる。重合は、溶液重合、溶融重合などの何れの方法で行ってもよい。重合開始剤、重合触媒としては、一般に用いられるものを使用できる。

【0072】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、Fedorsの方法[Polym. Eng. Sci., 14, 147 (1974)参照]による溶解度パラメーターの値(以下、単に「SP値」と称することがある)が $19.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2} \sim 24.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ [$= 9.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2} \sim 12 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$]の範囲にあるのが好ましい。

【0073】このような溶解度パラメーターを有する高分子化合物を含むフォトレジスト用樹脂組成物を半導体基板(シリコンウェハー)に塗布して形成されたレジスト塗膜は、基板に対する接着性(密着性)に優れるとともに、アルカリ現象により解像度の高いパターンを形成することができる。溶解度パラメーターの値が $19.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ より低いと、基板に対する接着性が低下して、現象によりパターンが剥がれて残らないという問題が起こりやすい。また、溶解度パラメーターの値が $24.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ より大きいと、基板にはじかれて塗布することが困難になりやすい上、アルカリ現象液に対する親和性が高くなり、その結果、露光部と未露光部の溶解性のコントラストが悪くなって解像度が低下しやすくなる。

【0074】前記高分子化合物のSP値の上限は、より好ましくは $23.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、特に好ましくは $23.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。また、前記高分子化合物のSP値の下限は、より好ましくは $20.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、さらに好ましくは $21.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 、特に好ましくは $22.1 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ である。

【0075】前記高分子化合物のSP値は、公知の方法、例えば、「ポリマーハンドブック(Polymer Handbook)」、第4版、VII-675頁～VII-711頁(特に、VII-680頁～VII-683頁)に記載の方法により求めることができる。より具体的には、前記SP値を求める方法として、溶解力試験法、浸透圧法、膨潤度法、濁り度法、比容法、固有粘度法、逆相ガスクロマトグラフィー法、屈折率法、双極子モーメント法、水素結合パラメーター法、グループ寄与法、ハンセンパラメーター法などが挙げられ、これらの方法により得られたSP値を本発明における前記高分子化合物のSP値として使用できる。なお、上記溶解力試験法において使用する溶媒は、前記文献の

表1(VII-683頁)に記載されている。

【0076】本発明では、フォトレジスト用高分子化合物の重量平均分子量(Mw)は、例えば1,000～5,000程度、好ましくは3,000～5,000程度であり、分子量分布(Mw/Mn)は、例えば1.5～3.5程度である。なお、前記Mnは数平均分子量(ポリスチレン換算)を示す。

【0077】本発明のフォトレジスト用樹脂組成物は、前記本発明のフォトレジスト用高分子化合物と光酸発生剤とを含んでいる。

【0078】光酸発生剤としては、露光により効率よく酸を生成する慣用乃至公知の化合物、例えば、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩(例えば、ジフェニルヨードヘキサフルオロホスフェートなど)、スルホニウム塩(例えば、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロオキサネート、トリフェニルスルホニウムメタンスルホネートなど)、スルホン酸エステル[例えば、1-フェニル-1-(4-メチルフェニル)スルホニルオキシ-1-ベンゾイルメタン、1,2,3-トリスルホニルオキシメチルベンゼン、1,3-ジニトロ-2-(4-フェニルスルホニルオキシメチル)ベンゼン、1-フェニル-1-(4-メチルフェニルスルホニルオキシメチル)-1-ヒドロキシ-1-ベンゾイルメタンなど]、オキサチアゾール誘導体、s-トリアジン誘導体、ジスルホン誘導体(ジフェニルジスルホンなど)、イミド化合物、オキシムスルホネート、ジアゾナフトキノン、ベンゾイントシレートなどを使用できる。これらの光酸発生剤は単独で又は2種以上組み合わせ使用できる。

【0079】光酸発生剤の使用量は、光照射により生成する酸の強度や前記高分子化合物における各モノマー単位の比率などに応じて適宜選択でき、例えば、前記高分子化合物100重量部に対して0.1～30重量部、好ましくは1～25重量部、さらに好ましくは2～20重量部程度の範囲から選択できる。

【0080】フォトレジスト用樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(例えば、ノボラック樹脂、フェノール樹脂、イミド樹脂、カルボキシル基含有樹脂など)などのアルカリ可溶成分、着色剤(例えば、染料など)、有機溶媒(例えば、炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、エステル類、アミド類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、カルビトール類、グリコールエーテルエステル類、これらの混合溶媒など)などを含んでいる。

【0081】このフォトレジスト用樹脂組成物を基材又は基板上に塗布し、乾燥した後、所定のマスクを介して、塗膜(レジスト膜)に光線を露光して(又は、さらに露光後ベークを行い)潜像パターンを形成し、次いで現像することにより、微細なパターンを高い精度で形成できる。

【0082】基材又は基板としては、シリコンウエハ、金属、プラスチック、ガラス、セラミックなどが挙げられる。フォトレジスト用樹脂組成物の塗布は、スピンコート、ディップコート、ローラコートなどの慣用の塗布手段を用いて行うことができる。塗膜の厚みは、例えば0.1～20μm、好ましくは0.3～2μm程度である。

【0083】露光には、種々の波長の光線、例えば、紫外線、X線などが利用でき、半導体レジスト用では、通常、g線、i線、エキシマレーザ（例えば、XeCl、KrF、KrCl、ArF、ArClなど）などが使用される。露光エネルギーは、例えば1～1000mJ/cm²、好ましくは10～500mJ/cm²程度である。

【0084】光照射により光酸発生剤から酸が生成し、この酸により、例えば前記高分子化合物のアルカリ可溶性ユニットのカルボキシル基等の保護基（脱離性基）が速やかに脱離して、可溶化に寄与するカルボキシル基等が生成する。そのため、水又はアルカリ現像液による現像により、所定のパターンを精度よく形成できる。

【0085】

【発明の効果】本発明のフォトレジスト用高分子化合物は、耐エッチング性に優れ、微細なパターンを精度よく形成できる。また、基板に対して優れた密着性を有し、しかも高い透明性、アルカリ可溶性及び耐エッチング性を備えている。本発明のフォトレジスト用樹脂組成物、及び半導体の製造方法によれば、微細なパターンを高い精度で形成することができる。

【0086】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、構造式中の括弧の右下の数字は該モノマー単位のモル%を示す。

【0087】製造例1

ジ-μクロロビス（1,5-シクロオクタジエン）二イリジウム（I） $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ （6.7mg、0.01mmol）と炭酸ナトリウム（64mg、0.6mmol）のトルエン（1.0ml）混合液に、5-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-オン（1mmol）及び酢酸ビニル（3mmol）を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、5-ヒドロキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-オンの転化率は98%であり、下記式(14)で示される5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-オン（=2-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-5-オン）が収率96%で生成し

ていた。

【化8】



(14)

[5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-オンのスペクトルデータ]
¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 6.52 (dd, 1H), 4.35 (dd, 1H), 4.03 (dd, 1H), 4.32 (d, 1H), 3.81 (m, 1H), 3.18 (m, 1H), 2.65-2.50 (m, 2H), 2.13-1.96 (m, 2H), 1.78 (ddd, 1H), 1.65 (ddd, 1H)

【0088】製造例2

ジ-μクロロビス（1,5-シクロオクタジエン）二イリジウム（I） $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ （6.7mg、0.01mmol）と炭酸ナトリウム（64mg、0.6mmol）のトルエン（1.0ml）混合液に、1,3-アダマンタンジオール（1mmol）及び酢酸ビニル（6mmol）を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1,3-アダマンタンジオールの転化率は97%であり、1,3-ビス（ビニルオキシ）アダマンタンが収率41%、3-ビニルオキシ-1-アダマンタノールが収率16%で生成していた。

[1,3-ビス（ビニルオキシ）アダマンタンのスペクトルデータ]

MS m/e: 220, 177, 135, 121, 93, 79, 77

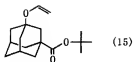
[3-ビニルオキシ-1-アダマンタノールのスペクトルデータ]

MS m/e: 194, 151, 133, 95, 93, 41

【0089】製造例3

ジ-μクロロビス（1,5-シクロオクタジエン）二イリジウム（I） $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ （6.7mg、0.01mmol）と炭酸ナトリウム（64mg、0.6mmol）のトルエン（1.0ml）混合液に、3-tert-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノール（1mmol）及び酢酸ビニル（3mmol）を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、3-tert-ブチルオキシカルボニル-1-アダマンタノールの転化率は97%であり、下記式(15)で示される3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸tert-ブチルエステル（=1-tert-ブチルオキシカルボニル-3-ビニルオキシアダマンタン）が収率82%で生成していた。

【化9】



〔3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸 t-ブチルエステルのスペクトルデータ〕

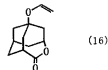
MS m/e: 278, 135, 93, 41

【0090】製造例4

ジ-μ-クロロビス (1, 5-シクロオクタジエン) ニ
イリジウム (1) [Ir(cod)Cl]₂ (6.7 mg, 0.01 mmol) と炭酸ナトリウム (6.4 mg, 0.6 mmol) のトルエン (1.0 ml) 混合液に、
1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オン (=6-ヒドロキシ-3-
オキサトリシクロ [4.3.1.1^{4,8}] ウンデカン-2-オン) (1 mmol) 及び酢酸ビニル (3 mmol) を加え、アルゴン雰囲気下、100℃で5時間攪拌した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、1-ヒドロキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オンの転化率は82%であり、下記式 (16) で示される1-ビニルオキシ-

4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オン (=6-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{4,8}] ウンデカン-2-オン) が収率72%で生成していた。

【化10】



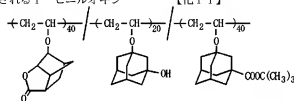
〔1-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オンのスペクトルデータ〕

¹H-NMR (CDCl₃, TMS) δ: 6.62 (dd, 1H), 4.25 (dd, 1H), 4.01 (dd, 1H), 4.63 (m, 1H), 3.16 (m, 1H), 2.43 (m, 1H), 2.15-1.68 (m, 10H)

【0091】実施例1

下記構造の高分子化合物の合成

【化11】



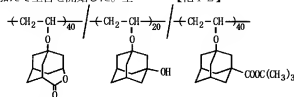
100 ml の丸底フラスコに、製造例1の方法で得られた5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{4,8}] ノナン-2-オン3.24 g (18.0 mmol)、製造例2の方法で得られた3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール1.75 g (9.0 mmol)、製造例3の方法で得られた3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸 t-ブチルエステル5.01 g (18.0 mmol) と攪拌子を入れ、80℃で12時間真空乾燥した。乾燥窒素で常圧に戻した後、還流管及び3方コックを取り付け、水素化カルシウム上で蒸留し且つモレキュラースープ上で保存したベンゼン16 g と、カルフィッシャー法で濃度を定めた含水ベンゼン (水分量15 mmol/L) 16 g を乾燥窒素雰囲気下で入れた。反応系の温度を30℃に保ち、BF₃・O(C₂H₅)₂ (東京化成(株)製) のベンゼン溶液 (濃度6.2.5 mmol/L) 8 g を加えて重合を開始した。窒

素雰囲気下で1時間攪拌した後、少量のアンモニアを含有するメタノール1 g を添加した。次いで、反応液をメタノール500 ml に落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿を減圧乾燥後、テトラヒドロフラン40 g に溶解させ、上述の沈殿精製操作を繰り返すことにより、所望のポリマー8.68 g を得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が12200、分子量分布が2.48であった。¹H-NMR (DMSO-d₆中) 分析では、1.5-2.7 ppm (ブロード) のほか、3.1 ppm、3.2 ppm、3.6 ppm、3.8 ppm、4.3 ppm 付近に強いシグナルが観測された。このポリマーのSP値は2.2.1 (J/cm³)^{1/2} である。

【0092】実施例2

下記構造の高分子化合物の合成

【化12】



100 ml の丸底フラスコに、製造例4の方法で得られた1-ビニルオキシ-4-オキサトリシクロ [4.3.1.1^{3,8}] ウンデカン-5-オン3.24 g (18.0 mmol)、製造例2の方法で得られた3-ビニルオキシ-1-アダマンタノール1.75 g (9.0 mmol)、製造例3の方法で得られた3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸 t-ブチルエステル5.01 g (18.0 mmol) と攪拌子を入れ、80℃で12時間真空乾燥した。乾燥窒素で常圧に戻した後、還流管及び3方コックを取り付け、水素化カルシウム上で蒸留し且つモレキュラースープ上で保存したベンゼン16 g と、カルフィッシャー法で濃度を定めた含水ベンゼン (水分量15 mmol/L) 16 g を乾燥窒素雰囲気下で入れた。反応系の温度を30℃に保ち、BF₃・O(C₂H₅)₂ (東京化成(株)製) のベンゼン溶液 (濃度6.2.5 mmol/L) 8 g を加えて重合を開始した。窒

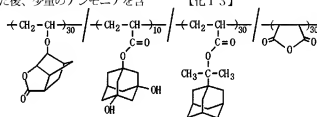
1. 1^{3.8}] ウンデカン-5-オン 3.57 g (17.2 ミリモル)、製造例2の方法で得られた3-ビニルオキシ-1-アダマンタン-1.66 g (8.6 ミリモル)、製造例3の方法で得られた3-ビニルオキシアダマンタン-1-カルボン酸 t-ブチルエステル 4.77 g (17.2 ミリモル)と攪拌子を入れ、80℃で12時間真空乾燥した。乾燥窒素中で常圧に戻した後、還流管及び3方コックを取り付け、水素化カルシウム上で蒸留し且つモレキュラーシーブ上で保存したベンゼン16 gと、カールフィッシャー法で濃度を定めた含水ベンゼン(水分量15ミリモル/L)16 gを乾燥窒素雰囲気下で入れた。反応系の温度を30℃に保ち、BF₃O(C₂H₅)₂(東京化成(株)製)のベンゼン溶液(濃度6.2.5ミリモル/L)8 gを加えて重合を開始した。窒素雰囲気下で1時間攪拌した後、少量のアンモニウムを

有するメタノール1 gを添加した。次いで、反応液をメタノール500 mlに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、テトラヒドロフラン40 gに溶解させ、上述の沈殿物精製操作を繰り返すことにより、所望のポリマー-9.18 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が10300、分子量分布が2.25であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析では、1.5-2.5 ppm(ブロード)のほか、3.1 ppm、3.2 ppm、3.6 ppm、4.6 ppm付近に強いシグナルが観測された。このポリマーのSP値は2.17(J/cm³)^{1/2}である。

【0093】実施例3

下記構造の高分子化合物の合成

【化13】



還流管、攪拌子、3方コックを備えた100 mlの丸底フラスコに、製造例1の方法で得られた5-ビニルオキシ-3-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{4,8}]ノナン-2-オン2.97 g(16.5ミリモル)、5-アクリロイルオキシ-1,3-ジヒドロキシアダマンタン1.31 g(5.5ミリモル)、1-(1-アクリロイルオキシ-1-メチルエチル)アダマンタン4.10 g(16.5ミリモル)、無水マレイン酸1.62 g(16.5ミリモル)、及び開始剤(和光純薬工業(株)製、商品名「V601」)1.0 gを入れ、酢酸-n-ブチル10 gに溶解させた。フラスコ内を窒素置換した後、反応系の温度を70℃に保ち、窒素雰囲気下で6時間攪拌した。反応液をヘキサンとイソプロピルアルコール1:1(重量比)混合液500 gに落とし、生じた沈殿物を濾別することで精製を行った。回収した沈殿物を減圧乾燥後、酢酸-n-ブチル30 gに溶解させ、上述の沈殿物精製操作を繰り返すことにより、所望のポリマー-7.55 gを得た。回収したポリマーをGPC分析したところ、重量平均分子量が11200、分子量分布が2.33であった。¹H-NMR(DMSO-d₆中)分析で

は、0.5-2.5 ppm(ブロード)のほか、3.1 ppm、3.2 ppm、3.6 ppm、3.8 ppm、4.3 ppm付近に強いシグナルが観測された。このポリマーのSP値は2.28(J/cm³)^{1/2}である。

【0094】試験例

実施例で得られたポリマー100重量部とトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート10重量部とを溶媒である乳酸エチルと混合し、ポリマー濃度17重量%のフォトレジスト用樹脂組成物を調製した。このフォトレジスト用樹脂組成物をシリコンウエハーにスピンコーティング法により塗布し、厚み1.0 μmの感光層を形成した。ホットプレート上で温度100℃で150秒間プリバークした後、波長247 nmのKrFエキシマレーザーを用い、マスクを介して、照射量30 mJ/cm²で露光した後、100℃の温度で60秒間ポストバークした。次いで、0.3 Mのテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により60秒間現像し、純水でリンスしたところ、何れの場合も、0.25 μmのライン・アンド・スペースパターンが得られた。

フロントページの続き

F ターム(参考) 2H025 AA04 AA09 AA14 AB16 AC04
AC08 AD01 AD03 BE00 BE10
BG00 CB08 CB41 CB43 CB45
FA17
4J100 AD07P BA11P BC03P BC09P
BC12P BC53P BC55P CA01
CA04 JA37